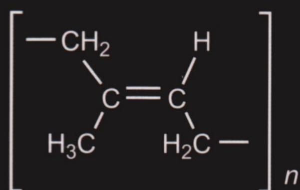
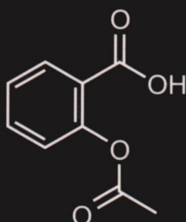
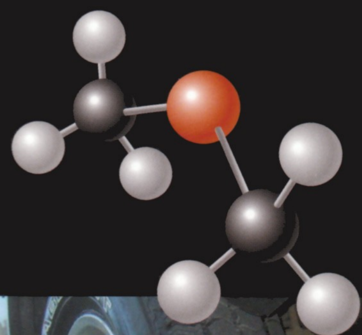
ALGIRDAS ŠULČIUS

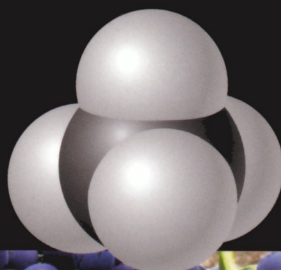
Organinė CHEMIJA











XI KLASEI











Alma littera

ALGIRDAS ŠULČIUS

Organinė CHEMIJA

XI KLASEI

Alma littera

VILNIUS / 2009

UDK 547(075.3)
Šu25

Lietuvos Respublikos švietimo ir mokslo ministerijos rekomenduota
2009 03 09, Nr. 15

Vadovėlis atitinka kalbos taisyklingumo reikalavimus

Pirmasis leidimas 2009

Redaktorė *Vilma Zenevičienė*
Korektorė *Ramutė Prapiestienė*
Meninis redaktorius *Edvardas Jazgevičius*
Viršelio dailininkė *Irma Sujetovaitė*
Maketavo *Ligita Plešanova*

ISBN 978-9955-38-341-3

Tiražas 6 000 egz.
Išleido leidykla „Alma littera“, A. Juozapavičiaus g. 6/2, LT-09310 Vilnius
Interneto svetainė: www.almalittera.lt
Spaudė UAB „Sapnų sala“, Moniuškos g. 21, LT-08121 Vilnius

Turinys

PRATARMĖ

Chemija – vienas iš integralių gamtamokslinio ugdymo dalykų, padedantis išmokti tirti ir atpažinti medžiagas, jas grupuoti pagal sudėtį ir savybes, taip pat numatyti jų savybes, naudojimą, pastebėti dėsningumus, paaiškinti cheminius kitimus ir jų priežastis.

Chemijos kursas mokykloje skaidomas į neorganinę ir organinę chemiją, todėl galima pamanyti, kad šios chemijos dalys turi skirtumų. Chemijos dėsningumų vienodumui parodyti vadovėlyje pateiktas skyrius „Organinių reakcijų klasifikacija". Atkreipiamas dėmesys į organinių junginių formulių (bendrųjų, sutrumpintų ir nesutrumpintų struktūrinių ir skeletinių), cheminių reakcijų ir kitimų užrašymo ypatumus. Visi organinių medžiagų pavadinimai pateikiami remiantis „Chemijos terminų aiškinamuoju žodynu", o organiniai junginiai vadinami laikantis IUPAC nomenklatūros.

Vadovėlyje medžiaga pateikiama einant nuo to, kas paprasta, prie to, kas sudėtinga. Šio organinės chemijos vadovėlio turinys atitinka Pagrindinio ugdymo bendrąsias programas ir išsilavinimo standartus. Atsižvelgdamas į nuolat kintantį valstybinių brandos egzaminų turinį ir remdamasis pedagoginio darbo universitete bei KTU gimnazijoje patirtimi, medžiagą autorius pateikia plačiau, pavyzdžiui, aprašo konkrečias riebalus sudarančias karboksirūgštis, pateikia tokias temas kaip „Alkadienai", „Kaučiukai", „Benzino detonacija" ir kt.

Vadovėlį sudaro įvadas, 16 mokomosios medžiagos temų, uždavinių atsakymai ir priedai. Taip sudarytas vadovėlis padės mokiniams įsisavinti mokomąją medžiagą, išdėstytą atskiromis temomis. Temos, kuriose nagrinėjamos organinių medžiagų klasės, sudarytos laikantis tokio nuoseklumo: įvadas ir apibūdinimas, nomenklatūra, izomerija, paplitimas gamtoje, fizikinės savybės, cheminės savybės, naudojimas, nesudėtingų trumpų laboratorinių darbų, nereikalaujančių daug sąnaudų, aprašymas, savarankiško darbo klausimai ir uždaviniai. Kiekvienoje mokomosios medžiagos temoje ***pasviru šriftu pateikiamos įdomybės*** leis geriau suprasti temą. ***Motyvuotesniems mokiniams informacija pateikiama pilkame fone. Apibrėžimai išskirti pasviru pusjuodžiu šriftu. Žalsvame fone nurodoma tai, ką reikia prisiminti.*** Pasitikrinti žinias autorius siūlo pagal L. Kunskaitės, N. Daubaraitės ir S. Bačinskienės parengtus „Organinės chemijos kontrolinius darbus".

Šiuolaikinės pedagogikos sėkmingo mokymosi principai teigia: kad išmoktum, reikia laiko ir kartojimo. Todėl vadovėlyje primenamos sąvokos, nagrinėtos žemesnėse klasėse mokantis chemijos ar kitų gamtamokslinių dalykų. Autorius

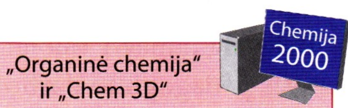
mano, kad chemijos žinių kartojimas padeda geriau suprasti cheminius procesus ir dėsningumus.

Autoriaus moto: **„Klaidinga manyti, kad mokiniams įdomu tai, ką mokytojai kalba. Mokymas turi būti gundymas.“** Viena iš tokių „gundymo“ formų yra šiuolaikinių technologijų taikymas per pamokas. Todėl autorius mano, kad prie vadovėlio labai tiks kompaktinis diskas „Chemija 2000“ (LR ŠMM leista naudoti 2000 09 21). Kompiuterinės programos paįvairins pamokas ir sudarys sąlygas geriau įsisavinti dėstomas temas.

Autorius dėkoja recenzentams už pastabas ir kruopščią rankraščio peržiūrą bei KTU gimnazijos 3[c] klasės mokiniams, geranoriškai priėmusiems organinės chemijos dėstymą pagal eksperimentinį vadovėlį.

Autorius bus dėkingas vadovėlio skaitytojams už pastebėtus trūkumus, pastabas ir siūlymus. Rašykite adresu algirdas.sulcius@ktu.lt .

Sutartinis ženklas

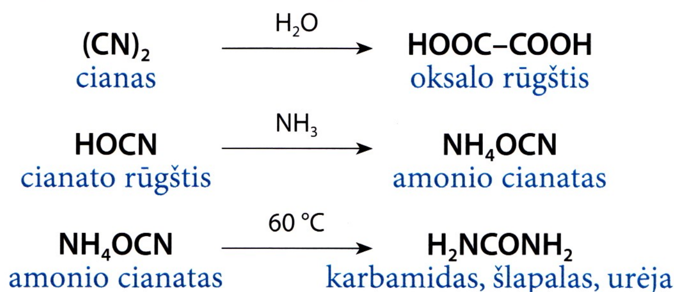


Siekdami įtvirtinti ir pasitikrinti žinias, pasinaudokite kompaktiniu disku „Chemija 2000“.

ĮVADAS

Organinės chemijos istorija

19 a. pradžioje cheminės medžiagos buvo skirstomos į ***neorgãnines*** ir ***orgãnines***. Medžiagos, gaunamos iš gyvų organizmų ir jų kitimo produktų, buvo vadinamos organinėmis. Pirmasis „organinės chemijos" terminą 19 a. pradžioje pasiūlė švedų mokslininkas **J. J. Berselijus** (1779–1848). Jis buvo vienas iš ***vitalìzmo teòrijos*** autorių. Daugelis to meto mokslininkų manė, kad organinės medžiagos gali susidaryti tik gyvuosiuose organizmuose padedant „gyvybinei jėgai". Tik vėliau paaiškėjo, kad organinėse medžiagose yra anglies. Riba tarp organinių ir neorganinių medžiagų nėra griežta. Šiai teorijai stiprų smūgį sudavė J. J. Berselijaus mokinio **F. Vėlerio** sintezė. Jis pirmasis gavo organines medžiagas iš neorganinių: 1824 m. – oksalo rūgštį, o 1828 m. – karbamidą.



Oksalo rūgšties randama augaluose, karbamidas susidaro žmogaus ir gyvūnų organizmuose.



F. Vėleris (1800–1882) atliko tyrimus neorganinės ir organinės chemijos srityse.

1832 m. kartu su **M. Bertlo** ištyręs karčiųjų migdolų aliejų jis nustatė, kad benzoilo radikalas $C_7H_5O•$ nepakitęs pereina iš vieno junginio į kitą. Kartu su **J. Lybigu** susintetino dietiltelūrą (1840) ir hidrochinoną (1844). Dirbdamas neorganinės chemijos srityje gavo aliuminį (1827), berilį ir itrį (1828).

Įdomu. *Iš F. Vėlerio laiško savo mokytojui J. J. Berselijui (1828 m. vasario 22 d.): „Aš noriu pranešti, kad pagaminau šlapalą negyvame organizme."*

Vėliau kitų chemikų organikų atliktos sintezės (1845 m. vokiečių mokslininkas **A. H. Kolbė** gavo acto rūgštį, 1854 m. prancūzų mokslininkas **M. Bertlo** susintetino riebalus, o 1861 m. rusų mokslininkas **A. Butlerovas** gavo panašią į cukrų medžiagą) paneigė nuomonę, kad organinės medžiagos gali susidaryti tik gyvuosiuose organizmuose.

Pirmąjį organinės chemijos vadovėlį parašė ir 1827 m. išleido švedų mokslininkas **J. J. Berselijus**, o pirmasis organinės chemijos apibrėžimas buvo pateiktas **A. Kėkulės** vadovėlyje 19 a. šeštajame dešimtmetyje. Vėliau paplito vokiečių chemiko **K. Šorlemerio** (1834–1892) 1889 m. pasiūlytas apibrėžimas: ***organinė chemija – tai angliavandenilių ir jų darinių chemija.***

Šiuo metu organinėmis medžiagomis laikomos iš anglies ir kitų elementų sudarytos medžiagos, susidariusios gyvuosiuose organizmuose arba susintetintos. Sintetinės medžiagos – tai dažikliai, pluoštai, vaistai, įvairūs polimerai, iš kurių gaunami plastikai ir kt. Neorganinių medžiagų žinoma tik apie 500 tūkst., o organinių medžiagų – daugiau kaip 12 mln., ir jų nuolat daugėja. Taip yra todėl, kad anglies atomai geba jungtis tarpusavyje ir sudaryti įvairios struktūros C atomų grandines. Dėl tokios daugybės organinių medžiagų ir jų ypatingų savybių organinė chemija išsiskiria iš kitų chemijos šakų.

Trumpa Lietuvos chemikų organikų darbų apžvalga

Organinės medžiagos Lietuvoje tiriamos Kaunè ir Vìlniuje. Trumpai apžvelgsime pagrindines kryptis.

Organinės chemijos pradininkas Lietuvoje buvo akademikas prof. A. Purėnas. Jis Peterbùrgo universitete mokėsi organinės chemijos. Viena jo mokslinio darbo sričių buvo biologiškai aktyvių organinių medžiagų sintezė. Šios srities darbus tęsė Kauno politechnikos instituto (KPI; dabar Kauno technikos universiteto (KTU) ir kiti mokslininkai.

Ilgą laiką chemikų organikų dėmesio objektas buvo gamtinių ir sintetinių biologiškai aktyvių medžiagų tyrimas. Vienas iš A. Purėno mokinių KTU prof. R. Baltrušis su savo mokiniu prof. V. Mickevičiumi susintetino β-amino rūgštis. Šios rūgštys naudojamos žemdirbystėje kaip augalų augimo stimuliatoriai. Kita prof. R. Baltrušio tyrimų sritis – polimerų stabilizatoriai, padedantys pagerinti polimerų mechanines ir fizikines savybes, bei gumos antioksidantai.

Prof. A. Purėnas (1881–1962) 1922 m. buvo paskirtas pirmuoju Lietuvõs universiteto Organinės chemijos katedros vedėju. 1940–1947 m. dirbo Kaũno universiteto rektoriumi. 1941 m. jis pirmasis iš Lietuvõs chemikų organikų tapo Mokslų Akademijos tikruoju nariu. 1950 m. įsteigtame KPI vadovavo Organinės chemijos ir technologijos katedrai.



Viena iš perspektyvių organinės chemijos krypčių yra preparatų nuo vėžio gamyba. Pirmieji preparatai vėžiui gydyti buvo pagaminti KPI, vadovaujant prof. A. Purėnui. Šiuos darbus tęsė jo mokinys KTU prof. J. Degutis ir Biochemijos instituto profesoriai L. Rasteikienė bei K. Karpavičius.

Be to, prof. J. Degutis tyrė azoto heterociklinių junginių sintezę organiniams fotopuslaidininkiams gauti. Šią sritį labai išplėtojo jo mokinys prof. V. Getautis. 2006 m. jis (su kitais mokslininkais iš Vilniaus universiteto (VU), Vilniaus Gedimino technikos universiteto (VGTU) pelnė nacionalinę Lietuvõs mokslo premiją už darbų ciklą „Organinė optoelektronika: naujos organinės medžiagos, fotoreceptoriai ir fizikiniai reiškiniai juose“. Buvo sukurtos naujos organinės puslaidininkinės medžiagos ir naujos kartos fotoreceptoriai, nustatytos iki tol nežinomos organinių medžiagų savybės, dėl kurių šias medžiagas imta naudoti įvairiems fotoniniams ir optoelektroniniams prietaisams gaminti. Šiais tyrimais domisi ir jau daug metų juos užsako didžiausios pasaulio optoelektronikos ir informacinių technologijų firmos bei korporacijos („3M“, „Imation“, „Samsung Electronics“). Tai labai perspektyvi sritis. **Prof. V. Getautis ir prof. J. V. Gražulevičius JAV, Japònijos ir kitų pasaulio valstybių duomenų bazėse užregistravo daugiausia patentų. Už šiuos tyrimus 2008 m. liepos 4 d. jiems** buvo įteiktas Pasaulinės intelektinės nuosavybės organizacijos (PINO) apdovanojimas už išradimus.

KTU prof. A. Šačkaus vadovaujamos grupės tyrimų sritys yra metalų organinių junginių chemija ir stereoselektyviosios sintezės metodai. Susintetinti organiniai junginiai naudojami medžiagų informacijai registruoti, taip pat kaip biologiškai aktyvūs junginiai.

KTU Organinės technologijos katedroje irgi atliekami kitų organinės chemijos sričių tyrimai. Prof. J. V. Gražulevičiaus grupės sritis – elektriškai aktyvių polimerų bei mažamolekulių stiklų optoelektroniniams prietaisams sintezė ir na-

tūralių pluoštų bei biopolimerų tyrimas. Šie tyrimai atliekami kartu su Lãtvijos, Taivãno, Prancūzìjos ir Ukraìnos mokslininkais.

VU chemikai organikai daugiausia nagrinėja organinių junginių sintezės ir reaktingumo problemas, ieško naujų biologiškai aktyvių junginių. Prof. V. Daukšas kartu su VU Medicinos fakulteto mokslininkais susintetino daugiau kaip tūkstantį naujų junginių. Pasitelkus kvantinės chemijos skaičiavimo metodus ieškoma naujų ilgiau veikiančių vietinių anestetikų – vaistų nuo uždegimo ir reumato. VU Organinės chemijos katedroje atliekami heterociklizacijos reakcijų tyrimai, tiriamos susintetintų organinių junginių savybės ir biologinis poveikis (vadovas prof. S. Tumkevičius). Yra įvertintas daugelio susintetintų junginių biologinis aktyvumas ir toksiškumas. Nustatyta, kad kai kurie jų yra vietinio anestetinio aktyvumo ir pesticidinio poveikio, taip pat stipriai malšina uždegimus. Nacionaliniame vėžio institute (JAV) tiriamas kai kurių Lietuvojè susintetintų junginių AIDS ir vėžiui gydyti aktyvumas.

Organinių junginių savybės priklauso ne tik nuo tam tikrų atomų ar jų grupių tarpusavio išsidėstymo, todėl VU chemikai tiria atomų erdvinio išsidėstymo molekulėse, t. y. stereochemijos, problemas. Šiuos tyrimus pradėjo doc. P. Kadziauskas, dabar tai prof. E. Butkaus pagrindinė tyrimų sritis.

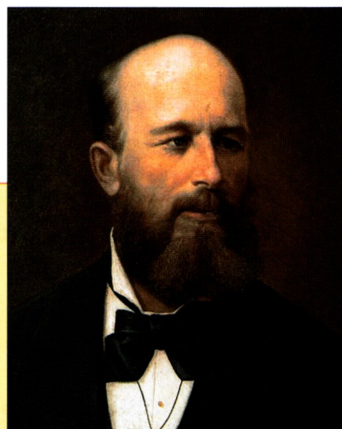
1970 m. prof. G. Dienio vadovaujama grupė susintetino nematinius skystuosius kristalus. Tai organiniai junginiai, kurių molekulės pailgos. Būdamos skystos, jos juda ne chaotiškai, o yra tarpusavyje išsidėsčiusios lygiagrečiai. Ploną tokių medžiagų sluoksnį galima valdyti elektros lauku: keičiant lauko stiprumą ar dažnį, kinta medžiagų orientacija, taip pat skaidrumas ar spalva. Dabar šiems tyrimams vadovauja doc. P. Adomėnas.

ORGANINIŲ JUNGINIŲ SANDAROS TEORIJA. IZOMERIJA. HIBRIDIZACIJA

1.1. Organinių junginių sandaros teorija

19 a. pradžioje plėtojantis pramonei, prekybai, mokslui, taip pat organinei chemijai, iškilo sunkumų, pavyzdžiui, tekstilės pramonėje prireikė daug dažiklių. Chemikams reikėjo sukurti naujų organinių medžiagų sintezės būdų. Radosi didelių teorinių neaiškumų: kodėl gali egzistuoti skirtingos medžiagos, nors jų santykinė molekulinė masė yra vienoda? Pavyzdžiui, gliukozės ir fruktozės cheminė formulė $C_6H_{12}O_6$, o etanolio ir dimetileterio C_2H_6O. Chemikai taip pat negalėjo paaiškinti, kodėl du cheminiai elementai (anglis ir vandenilis) gali sudaryti tiek daug skirtingų organinių junginių.

Atsakyti į šiuos klausimus galima remiantis organinių junginių sandaros teorija, kurią apibendrino rusų mokslininkas A. Butlerovas. Kurdamas savo teoriją, jis rėmėsi kitų 19 a. chemikų (K. Franklando, Š. Žeraro, A. Kėkulės ir kt.) paskelbtomis teorijomis ir hipotezėmis. Šie mokslininkai pirmieji pradėjo vartoti sąvoką „cheminė medžiagos struktūra“, suprasdami ją kaip ryšių tarp atomų išsidėstymą molekulėje. Jie nurodė, kad medžiagos savybės priklauso nuo medžiagos struktūros.



Rusų chemikas **A. Butlerovas** (1828–1885) yra organinių junginių sandaros kūrėjas (1861). Jis numatė ir paaiškino daugelio organinių junginių izomeriją (1864), polimerizavo izobuteną, susintetino daug organinių junginių (urotropiną, poliformaldehidą ir kt.).

Organinių junginių molekulės gali būti labai didelės ir sudarytos iš labai daug vienodų ar skirtingų atomų. Molekulinės struktūros neorganinių junginių molekulės yra nedidelės, jas sudaro tik keletas skirtingų atomų. Dažniausiai vienodų cheminių elementų atomai jose tarpusavyje jungiasi retai. Tokie junginiai (pavyzdžiui, vandenilio peroksidas H_2O_2: H–O–O–H, hidrazinas N_2H_4: $H_2N–NH_2$

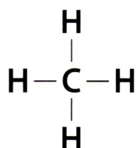
ir kt.) nepatvarūs, greitai skyla. Be to, neorganinių junginių izomerija yra retas reiškinys (pavyzdžiui, $Cr[Co(CN)_6]$ ir $Co[Cr(CN)_6]$).

Pagrindiniai organinių junginių sandaros teorijos teiginiai:

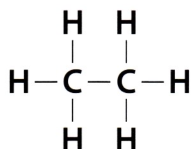
1. **Visi atomai, sudarantys organinių medžiagų molekules, tarpusavyje jungiasi tam tikra tvarka pagal valentingumą*.**

* Prisiminkite, kaip 8 klasėje apibūdinome **valentingumą**. ***Valentingùmas*** – tai atomo savybė sudaryti tam tikrą ryšių skaičių; valentingumas lygus atomus jungiančių elektronų porų skaičiui. Vandenilis gali sudaryti tik vieną elektronų porą. Todėl dažniausiai vandenilis yra kitų elementų valentingumo matas: chloras vandenilio chlorido molekulėje yra vienvalentis, deguonis vandens molekulėje – dvivalentis, o azotas amoniako molekulėje – trivalentis.

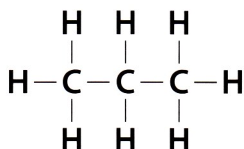
Anglies atomas metano molekulėje CH_4 yra keturvalentis. Todėl metano molekulės struktūrą galima pavaizduoti ***Kėkùlės struktū̃rine fòrmule***, joje ryšiai tarp atomų vaizduojami brūkšneliais, reiškiančiais vieną elektronų porą:



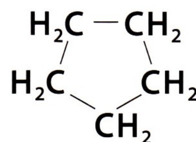
Tokia molekulių struktūros schema vadinama ***struktū̃rine fòrmule***. Anglis yra keturvalentė ir gali sudaryti įvairaus ilgio grandines ir ciklus, pavyzdžiui:



etanas C_2H_6

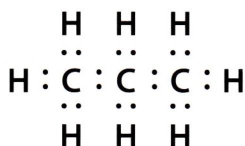


propanas C_3H_8



ciklopentanas C_5H_{10}

Organinių junginių struktūrą galima parodyti ir Luiso, arba ***taškìnėmis, fòrmulėmis***, pavyzdžiui:



propanas C_3H_8

Dažniausiai vartojamos struktūrinės – nesutrumpintos ir sutrumpintos – formulės.

2. **Medžiagų savybės priklauso ne tik nuo to, kurių cheminių elementų atomų ir kiek yra molekulėje, bet ir nuo atomų jungimosi molekulėje sekos bei tvarkos, t. y. *erdvìnės struktū̃ros*.**

Šis teiginys paaiškina izomerijos reiškinį (žr. 1.2.1 poskyrį). Kaip minėta, yra junginių, kuriuos sudaro vienodas tokių pat elementų atomų skaičius, bet skiriasi atomų jungimosi tvarka. Tokiems junginiams būdingos skirtingos savybės, jie vadinami ***izomèrais***. Nenurodant tikslaus pavadinimo, junginio izomero pavadinimas pradedamas priešdėliu ***izo-***, pavyzdžiui, tą pačią molekulinę formulę C_4H_{10} atitinka dvi medžiagos: butanas ir izobutanas.

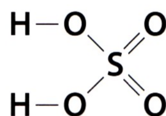
Struktūrinė formulė	Butanas	Izobutanas
Nesutrumpinta	H H H H │ │ │ │ H–C–C–C–C–H │ │ │ │ H H H H	H │ H H–C–H H ╲ │ ╱ H–C–C–C–H ╱ │ ╲ H H H
Sutrumpinta	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	$H_3C-CH-CH_3$ │ CH_3
	arba $CH_3(CH_2)_2CH_3$	arba $CH_3CH(CH_3)CH_3$

3. **Medžiagos molekulėje atomai ar atomų grupės veikia vieni kitus; veikia ne tik šalia esantys, bet ir tarpusavyje nesusiję atomai.**

Neorganinių junginių, kurie turi hidroksigrupę –OH, savybės priklauso nuo to, su kuriais atomais – metalo ar nemetalo – ji susijungusi, pavyzdžiui, hidroksigrupę turi natrio šarmas ir sieros rūgštis:



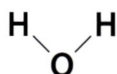
natrio šarmas



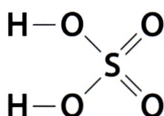
sieros rūgštis

Tačiau šių medžiagų savybės labai skiriasi.

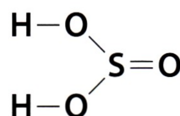
Vandens ir sieros rūgšties molekulėse yra vandenilio atomų, susijungusių su deguonies atomu. Tačiau vandenilio atomo savybės abiejuose junginiuose labai skiriasi. Sieros rūgštis lengvai jonizuojasi*, ir susidaro vandenilio jonas H^+, o natrio šarmas disocijuoja, ir susidaro OH^-. Pažymėtina, kad smarkiai skiriasi vandenilio atomo veikimas stiprioje (pavyzdžiui, sieros) rūgštyje ir silpnoje (pavyzdžiui, sulfito) rūgštyje, kurioje jonizuojasi tik dalis molekulių:



vanduo



sieros rūgštis



sulfito rūgštis

* Prisiminkite šarmų disociaciją ir rūgščių jonizaciją, kurią nagrinėjote 9 klasėje. Tirpinamų ar lydomų joninių junginių skaidymasis į jonus vadinamas ***elektrolìtine disociãcija***. ***Jonizãcija*** yra neutralių molekulių virtimas jonais.

Taip yra todėl, kad vandenilio atomą sieros rūgštyje veikia deguonies atomas, nuo vandenilio atomo atskirtas dviejų atomų (deguonies ir sieros).

Organinių junginių, turinčių –OH grupes, savybės taip pat smarkiai skiriasi, pavyzdžiui, metanolis CH_3OH ir fenolis C_6H_5OH. Metanolis stipresnė bazė nei fenolis (daugiau žr. 129–135 psl.), kurio vandeninis tirpalas buityje dažnai vadinamas karbolio rūgštimi.

4. **Pagal medžiagos savybes galima nustatyti jos molekulės struktūrą, o pagal struktūrą numatyti savybes.**

Neorganinių medžiagų savybės priklauso nuo jų sudėties ir kristalinių gardelių struktūros. Norint apibūdinti ir visiems suprantamai pavaizduoti organinį junginį, reikia nurodyti šiuos požymius:

a) junginio ***sudėtį*** (t. y. junginį sudarančius atomus ir jų santykį);

b) junginio ***sandarą*** (t. y. molekulėje atomus jungiančius ryšius, ryšių tipą ir visų molekulėje esančių atomų erdvinį išsidėstymą).

Vėliau įsitikinsite, kad organinėms medžiagoms, kurių molekulinės formulės vienodos, o struktūros skirtingos, yra būdingos skirtingos fizikinės ir cheminės savybės.

1.2. Izomerija

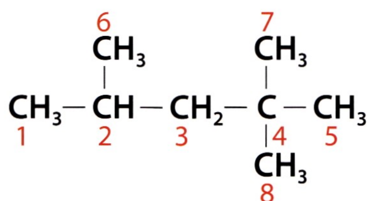
Cheminiu ryšiu sujungtų anglies atomų molekulėje seka vadinama C ***atòmų grandinè***, arba ***skeletù***. Anglies atomų grandinė (skeletas) gali būti ***šakóta, nešakóta*** arba ***ci̇̀klinė***.

Nešakota grandinė	Šakota grandinė	Ciklinė grandinė
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	CH_3 $H_3C-C-CH_3$ CH_3	$_2HC-CH_2$ $_2HC \quad CH_2$ CH_2

Nešakota C atomų grandinė kartais vadinama ***linijinè***, tačiau reikia prisiminti, kad kampas tarp anglies atomų, sujungtų viengubuoju ryšiu, yra ~109,5° (žr. 45 psl.). Dažnai anglies atomų grandinėje rašomi tik C atomai arba jie išvis nerašomi. Tokia formulė vadinama ***skelètine fòrmule***.

Nešakota grandinė	Šakota grandinė
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	CH_3 $H_3C-C-CH_3$ CH_3
Skeletinės formulės	**Skeletinės formulės**
C–C–C–C–C arba	C C–C C C arba

Pagal tai, su keliais šalia esančiais anglies atomais yra susijungę, anglies atomai vadinami ***pirmi̇̀niais, antri̇̀niais, treti̇̀niais, ketvirti̇̀niais***. Pavyzdžiui:



pirminiai C atomai – 1, 5, 6, 7, 8
antrinis C atomas – 3
tretinis C atomas – 2
ketvirtinis C atomas – 4

Homològinė eilė̃ – tai tos pačios klasės organinių junginių eilė, kurios gretimi nariai skiriasi –CH_2– grupe. Prisiminkite: šakotos struktūros angliavandeniliai nėra linijinės struktūros angliavandenilių homologai. Homologų cheminės savybės panašios, o fizikinių savybių kitimas tolygus.

Homològas – homologinės eilės narys.

Homològinis skìrtumas – tai –CH_2– grupė.

Pavyzdžiui, metanas CH_4, etanas C_2H_6 (CH_3–CH_3), propanas C_3H_8 (CH_3–CH_2–CH_3), butanas C_4H_{10} (CH_3–CH_2–CH_2–CH_3) sudaro sočiųjų angliavandenilių homologinę eilę.

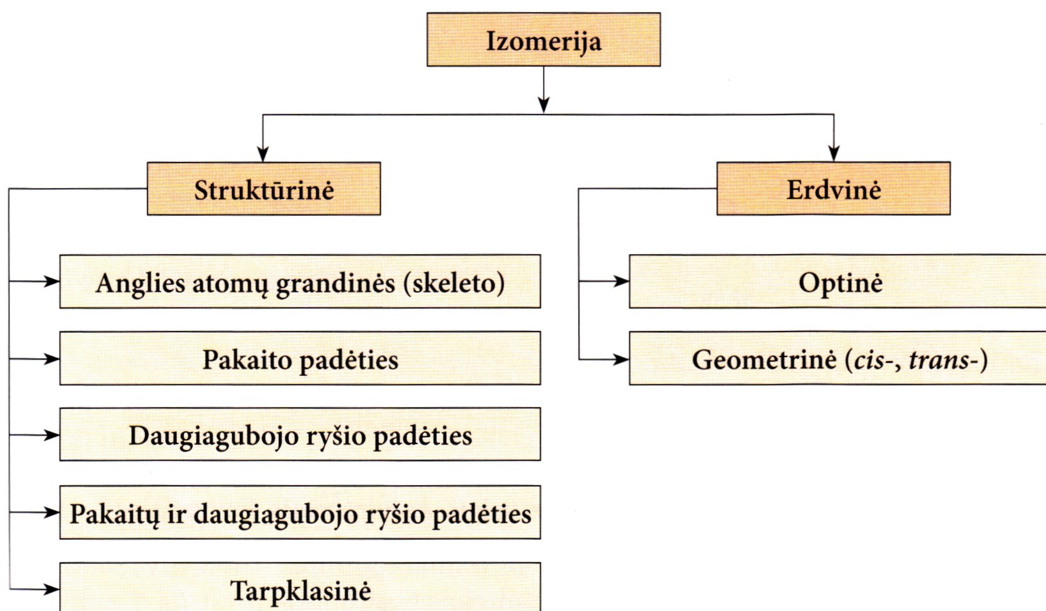
Izomèrija – tai vienodos sudėties ir molinės masės junginių gebėjimas turėti skirtingą struktūrą ir savybes.

Molekulės, kurios susideda iš tokio pat skaičiaus tokių pat atomų, bet turi skirtingą struktūrą ir savybes, vadinamos izomèrais.

Izomerija yra dviejų rūšių:

struktū̃rinė – medžiagos turi skirtingą struktūrą, t. y. skirtingą atomų jungimosi molekulėje seką;

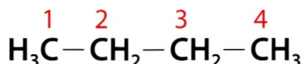
erdvìnė (stèreo) – atomai izomerų molekulėje erdvėje išsidėsto skirtingai.



1.2.1. Struktūrinė izomerija

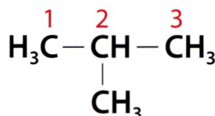
1. **Anglies atomų grandinės (skeleto) izomerija.** Tokie izomerai skiriasi C atomų jungimosi junginio molekulėje tvarka, pavyzdžiui, butanas ir izobutanas, kurio tikslus pavadinimas 2-metilpropanas:





$t_{vir.}$ = –0,5 °C; $t_{lyd.}$ = –138,4 °C

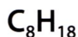
butanas

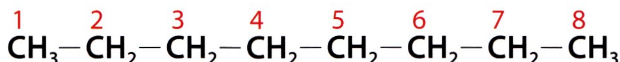


$t_{vir.}$ = –11,7 °C; $t_{lyd.}$ = –159,6 °C

izobutanas
(2-metilpropanas)

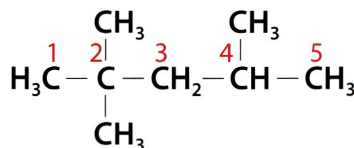
Kitas pavyzdys:





$t_{vir.}$ = 124,6 °C; $t_{lyd.}$ = –56,8 °C

oktanas



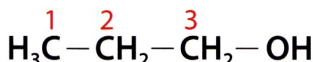
$t_{vir.}$ = 99,2 °C; $t_{lyd.}$ = –107,4 °C

izooktanas
(2,2,4-trimetilpentanas)

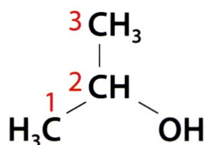
Iš pateiktų pavyzdžių matyti, kad šakotos sandaros angliavandenilių $t_{vir.}$ ir $t_{lyd.}$* yra žemesnės nei nešakotos sandaros angliavandenilių. Taip yra todėl, kad šakotos sandaros angliavandenilių tarpusavio sąveikos plotas mažesnis.

* Prisiminkite 9 klasės chemijos kursą. ***Jùnginio virìmo temperatūrà*** yra temperatūra, kurioje junginys iš skystosios agregatinės būsenos pereina į dujinę būseną arba garus. ***Jùnginio lýdymosi temperatūrà*** yra temperatūra, kurioje junginys iš kietosios agregatinės būsenos pereina į skystąją būseną.

2. **Pakaitų padėties izomerija.** Esant vienodai C atomų grandinei (skeletui), pakaitai yra skirtingose grandinės vietose, pavyzdžiui, propanolio ***sutrum̃pintos struktū̃rinės*** formulės:

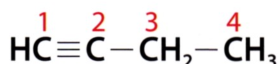


1-propanolis

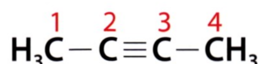


2-propanolis

3. **Daugiagubojo ryšio padėties izomerija.** Anglies atomų grandinėje dvigubieji ir trigubieji ryšiai gali būti skirtingose C atomų grandinės vietose:

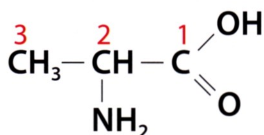


1-butinas

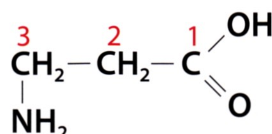


2-butinas

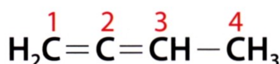
4. **Pakaitų ir daugiagubojo ryšio padėties izomerija.** Kai medžiagos molekulėje yra keletas pakaitų arba daugiagubųjų ryšių, medžiagos savybės labai priklauso nuo jų tarpusavio padėties C atomų grandinėje:



2-aminopropano,
arba α-aminopropano, rūgštis



3-aminopropano,
arba β-aminopropano, rūgštis



1,2-butadienas



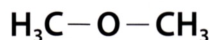
1,3-butadienas

5. **Tarpklasinė izomerija.** Vienodos sudėties medžiagos priskiriamos skirtingoms organinių junginių klasėms:





etanolis

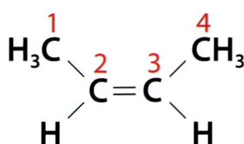


dimetileteris

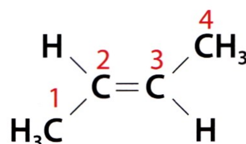
Taigi etanolis ir dimetileteris yra struktūriniai izomerai.

1.2.2. Erdvinė izomerija

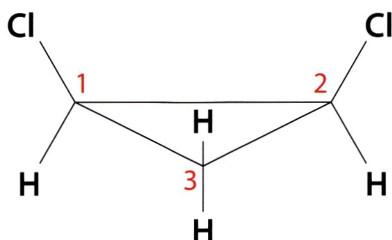
1. **Geometrinė (*cis*-, *trans*-) izomerija.** Kai anglies atomai sudaro viengubąjį ryšį, jie sukasi aplink ryšio ašį, bet ryšys nenutrūksta. Tačiau kai grandinėje yra dvigubasis ryšys arba kai tie patys C atomai sudaro ciklinę grandinę, sukimasis neįmanomas. Jei medžiagos molekulėje pakaitai išsidėstę vienoje ciklo arba dvigubojo ryšio pusėje, tai – ***cis***-izomeras (lot. *cis* – vienoje pusėje), jei skirtingose pusėse – ***trans***-izomeras (lot. *trans* – priešais). Pavyzdžiui:



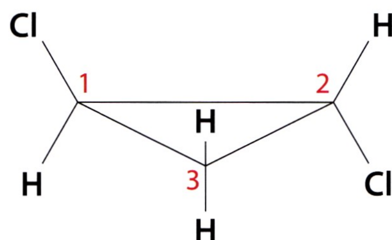
cis-2-butenas



trans-2-butenas



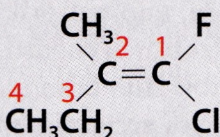
cis-1,2-dichlorciklopropanas



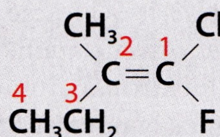
trans-1,2-dichlorciklopropanas

Geometrinė izomerija junginių, kuriuose yra trigubasis ryšys, negalima, nes tokių angliavandenilių molekulė yra linijinės struktūros (žr. 87 psl.).

Priešdėlius *cis-* ir *trans-* patogu vartoti, kai prie kiekvieno iš dvigubojo ryšio C atomų yra po vieną pakaitą. Kai pakaitų daugiau, neaišku, kurį geometrinį izomerą vadinti *cis*-izomeru, o kurį – *trans*-izomeru, pavyzdžiui:



Z-1-chlor-1-fluor-2-metil-1-butenas



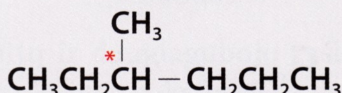
E-1-chlor-1-fluor-2-metil-1-butenas

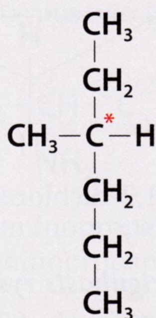
Tada pavadinimai sudaromi remiantis bendresne E-Z nomenklatūra. *E*-izomeras (vok. *entgegen* – priešais) – tai geometrinis izomeras, kuriame aukštesnio vyresniškumo grupės yra *trans*-padėtyje, *Z*-izomere (vok. *zusammen* – kartu) aukštesnio vyresniškumo grupės yra *cis*-padėtyje. Nustatant pakaito vyresniškumą, žiūrima į elementą, susijungusį su C atomu, turinčiu dvigubąjį ryšį. Kuo didesnis šio elemento atominis skaičius periodinėje elementų lentelėje, t. y. elemento didesnė atominė masė, tuo aukštesnis pakaito vyresniškumas. Pateikto pavyzdžio vyresniškumo mažėjimo seka:



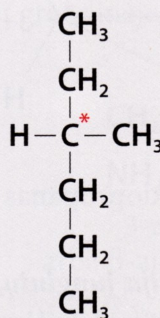
$$Cl > F > CH_3CH_2 > CH_3$$

2. **Optinė izomerija.** Molekulė, kurioje anglies atomas apsuptas keturių skirtingų pakaitų, vadinama ***òptiškai aktyvià***. Su keturiais skirtingais pakaitais susijungę anglies atomai vadinami ***òptiniais***. Jie žymimi žvaigždute*. Pavadinimuose rašomos raidės R, S (lot. *rectum* – dešinė, *simistrum* – kairė). Pavyzdžiui, metilheksanas:





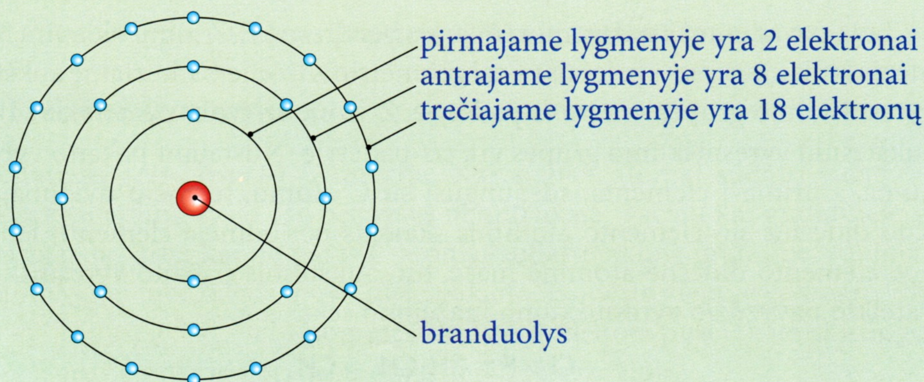
(R)-3-metilheksanas



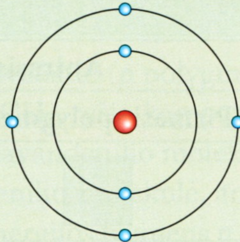
(S)-3-metilheksanas

1.3. Atomo sandara. Hibridizacija

Prisiminkite 8 ir 9 klasėse nagrinėtą atomo sandarą, taip pat taškines (Luiso) formules. Atome aplink branduolį skriejantys elektronai sudaro elektronų apvalkalą. Elektronai atomuose yra nevienodai nutolę nuo branduolių ir sudaro energijos lygmenis. ***Pirmajame lygmenyje*** (jis yra arčiausia branduolio) gali būti daugiausia ***du elektronai***. ***Antrajame lygmenyje*** gali būti daugiausia ***8 elektronai***. ***Trečiajame lygmenyje*** gali būti daugiausia ***18 elektronų***:



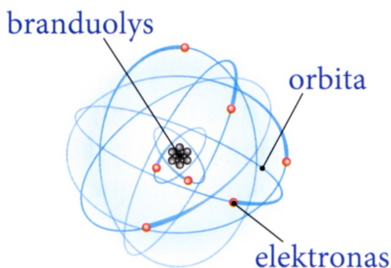
Elektronai pirmiausia užpildo arčiausia branduolio esantį lygmenį, o paskui, einant į išorę, – kitus lygmenis. Elektronai būna kuo arčiau branduolio. Anglis turi 6 elektronus:



Paskutiniame (antrajame) lygmenyje yra 4 elektronai (jų skaičius sutampa su grupės, kurioje yra anglis, numeriu). Taškinėse (Luiso) formulėse nurodomi valentiniai, t. y. paskutiniojo lygmens, elektronai, pavyzdžiui, trečiojo periodo cheminių elementų taškinės formulės:

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Na·	·Mg·	·Al· (·)	·Si· (·, ·)	·P· (:, ·)	:S· (:, ·)	:Cl· (:, :)	:Ar: (:, :)

Vaizdavimas, kad elektronai atome juda tam tikromis ***orbìtomis***, nėra tikslus (N. Boro modelis). Kvantų mechanika (**De Broilis**) parodė, kad elektronas, turėdamas bangos savybių, juda visame atomo tūryje ir sudaro elektronų debesį, kuris būna įvairių formų. Todėl elektrono judėjimas atome yra tikimybinio pobūdžio:



Boro atomo modelis



Kvantinis atomo modelis

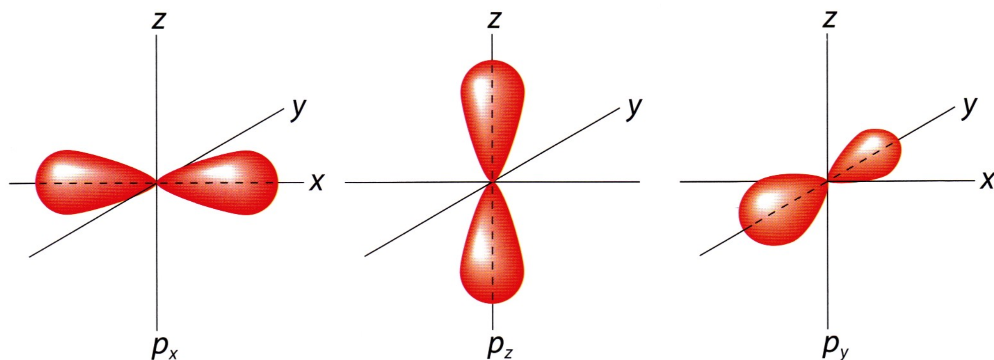
Erdvė, kurioje didžiausia tikimybė (90–95 %) rasti elektroną, yra vadinama ***atòmine orbitalè***. Taigi, ***orbitãlė – tai erdvė, kurioje elektrono buvimas labiausiai tikėtinas.***

Kaip yra skirstomi elektronų energijos ***lýgmenys*** ir kaip vadinami juos sudarantys ***pólygmenys***? Paimkime anglies atomą. Anglis yra antrajame periode, todėl ji turi du energijos lygmenis: pirmajame yra tik vienas, o antrajame – du polygmenys. Jie vaizduojami taip:

Pirmasis energijos lygmuo	**Antrasis energijos lygmuo**	
	Pirmasis polygmenis	**Antrasis polygmenis**
☐	☐	☐☐☐

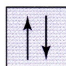
Pagal susitarimą pirmasis polygmenis žymimas *s*, antrasis – *p*. *s* polygmenio elektronų orbitalės yra rutulio, *p* polygmenio – svarmens formos:

p orbitalės

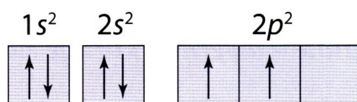


Antrasis polygmenis yra didesnis ir kadangi *p* orbitalės erdvėje gali išsidėstyti trimis kryptimis, tai antrasis polygmenis sudarytas iš trijų tarpusavyje susijusių kvadratų.

Elektronai juda atome aplink branduolį. Elektroną žymėsime rodykle ↑. Orbitalėje gali būti tik po 2 elektronus, kurie sukasi priešingomis kryptimis. Tai vaizduojama rodyklėmis ↑↓:

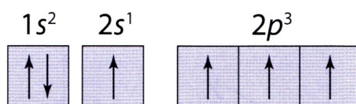


Taigi, normalios* būsenos anglies atomo elektronų pasiskirstymas orbitalėse vaizduojamas tokia schema:

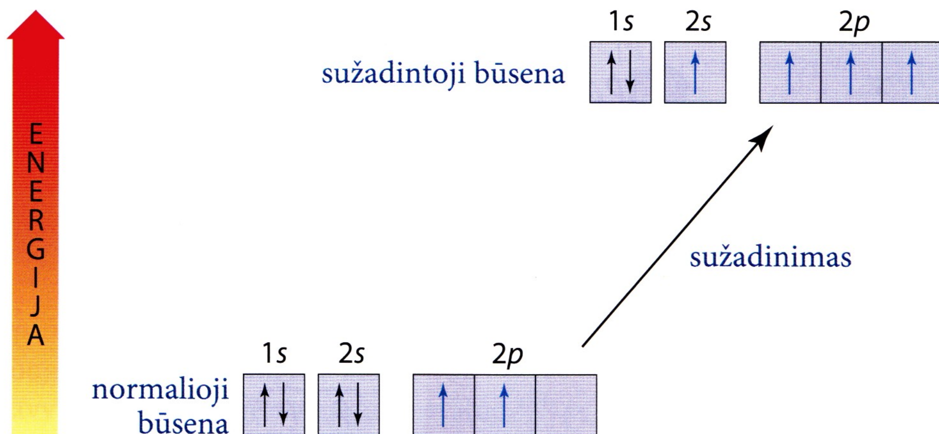


* Kvantinė būsena, kurią atitinka mažiausia energija, vadinama ***normaliąja***, o didesnės energijos kvantinė būsena – ***sužãdintąja***, ji žymima žvaigždute. Normaliosios būsenos atomas gali egzistuoti neapibrėžtą laiką, o sužadintosios – tik sekundės dalį, pavyzdžiui, vandenilio atomas egzistuoja tik 10^{-8} sekundės.

Tai rodo, kad anglis yra dvivalentė (*p* polygmenyje yra du nesuporuoti elektronai). Tai atitiktų molekulę CH_2, ryšio kampas 90°. Tačiau molekulė CH_2 neegzistuoja. Paprasčiausio angliavandenilio molekulinė formulė yra CH_4. Kad galėtų susidaryti šio angliavandenilio molekulė, anglis turi turėti 4 nesuporuotus elektronus. Kadangi antrojo energijos lygmens *p* polygmenyje yra laisva orbitalė, į ją gali pereiti vienas iš 2*s* elektronų. Tai įvyksta atomo sužadinimo metu:



Taigi, anglies atomas tampa keturvalentis:



HIBRIDIZÃCIJA — tai *s, p, d, f* (anglies – tik *s* ir *p*) polygmenių elektronų orbitalių supanašėjimas. Hibridizuojasi paskutinio energijos lygmens elektronų orbitalės.

Hibridizacija būdinga angliai ir kitiems cheminiams elementams, tačiau smulkiau nagrinėsime tik anglies elektronų orbitalių hibridizaciją.

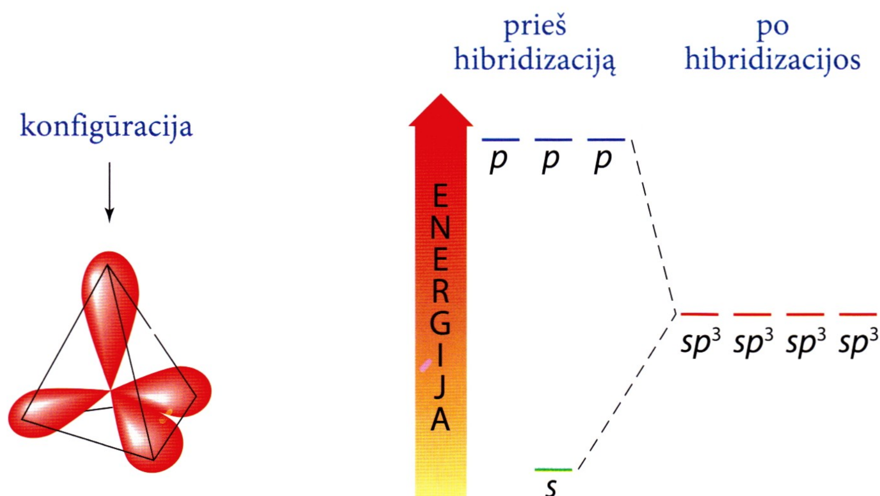
***sp*^{3} hibridizacija.** Ši hibridizacija egzistuoja tik tada, kai anglies atomai yra susijungę viengubuoju ryšiu (–C–C–) ir sudaro keturis ryšius. Esant šiai hibridizacijai, vieno *s* elektrono orbitalė ir trijų *p* polygmenio elektronų orbitalės supanašėja ir susidaro keturios hibridinės orbitalės.

z y x s z y x p_x z y x p_y z y x p_z

keturios hibridinės elektronų orbitalės

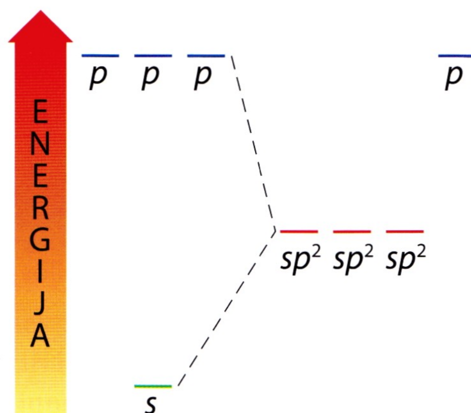
z y x s z y x p_x z y x p_y z y x p_z

Kampas tarp dviejų gretimų hibridinių elektronų orbitalių yra 109°28′ (žr. 44 psl.). sp^3 hibridinių elektronų orbitalių erdvinė konfigūracija ir energija vaizduojama 1 pav.



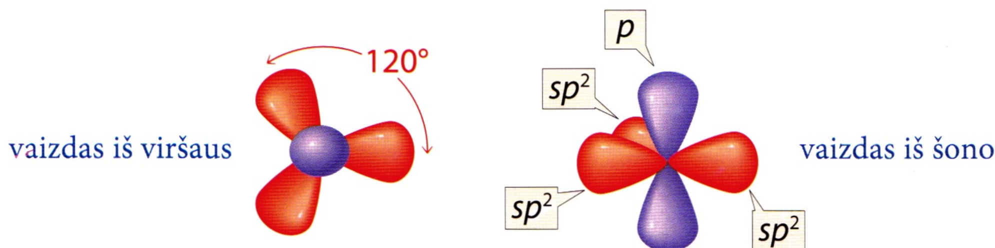
1 pav. sp^3 hibridinės elektronų orbitalės ir jų energijos palyginimas

***sp*² hibridizacija.** Ši hibridizacija egzistuoja tik tada, kai anglies atomai yra susijungę dvigubuoju ryšiu (–C=C–), kurių vienas yra σ, kitas – π ryšys (smulkiau apie šiuos ryšius kalbama 27 ir 28 psl.). Esant šiai hibridizacijai, vieno *s* polygmenio elektrono orbitalė ir dviejų *p* polygmenio elektronų orbitalės supanašėja, t. y. hibridizuojasi (2 pav.).

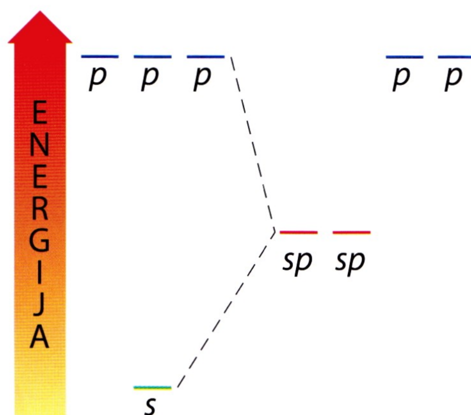


2 pav. *sp*² hibridinių orbitalių energijos palyginimas

Taigi, susidaro trys hibridinės orbitalės, o viena orbitalė lieka nepakitusi. Kampas tarp dviejų gretimų hibridinių orbitalių yra 120°:

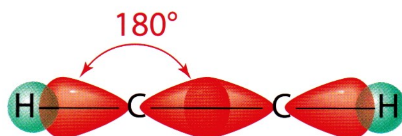


***sp* hibridizacija.** Ši hibridizacija egzistuoja tik tada, kai anglies atomai tarpusavyje yra susijungę trigubuoju ryšiu (–C≡C–), kurių vienas yra σ, kiti du – π ryšiai. Esant šiai hibridizacijai, vieno *s* polygmenio elektrono orbitalė ir vieno *p* polygmenio elektrono orbitalės supanašėja, t. y. hibridizuojasi (3 pav.).



3 pav. *sp* hibridinių orbitalių energijos palyginimas

Taigi, susidaro dvi hibridinės orbitalės, o kitos dvi lieka nepakitusios. Kampas tarp hibridinių orbitalių yra 180°:



Apibendrinamieji hibridizacijos duomenys pateikiami 1 lentelėje.

1 lentelė. Ryšio ilgis*, kampas ir energija** sočiuosiuose ir nesočiuosiuose angliavandeniliuose

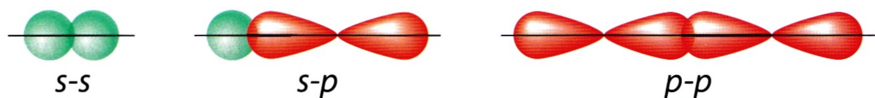
Nesutrumpinta struktūrinė formulė	Hibridizacija	Ryšio kampas	C–C ilgis, *nm*	C–C ryšio energija, *kJ/mol*	C–H ilgis, *nm*	C–H ryšio energija, *kJ/mol*
$CH_3{-}CH_3$ (H–C–C–H, kiekvienas C su dviem H) Etanas	sp^3	109,5°	0,154	377	0,110	339
$H_2C{=}CH_2$ Etenas	sp^2	120°	0,134	728	0,108	466
$H{-}C{\equiv}C{-}H$ Etinas	*sp*	180°	0,120	967	0,106	548

* Atstumas tarp ryšį sudarančių atomų branduolių.
** Darbas, kurio reikia 1 molio medžiagos cheminiams ryšiams nutraukti. Kuo didesnė ryšio energijos vertė, tuo ryšys stipresnis.

1.4. Kovalentinis ryšys. *Sigma* (σ) ir *pi* (π) ryšiai. Dalinis krūvis

Prisiminkite 8 klasėje nagrinėtus ryšius. Jie buvo skirstomi į ***jòninius*** ir ***kovaleñtinius***. Kai jungiasi vien tik nemetalų atomai, susidaro bendrosios abiem atomams elektronų poros. Atomai „draugiškai“ pasidalija elektronus. Tai ***kovaleñtinis ryšỹs***.

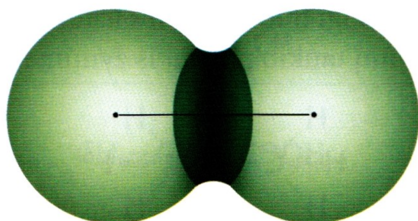
Kadangi nemetalų valentiniai yra *s* ir *p* elektronai, tai jų elektronų orbitalių sanklota gali būti skirtinga. Pagal tai yra skiriami ***σ*** ir ***π ryšiai***. Kai elektronų orbitalių (ir ***hibridinių***) sanklota yra linijoje, jungiančioje gretutinių atomų centrus, toks ryšys vadinamas **σ ryšiu**:



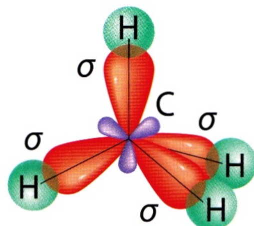
σ ryšio pavyzdžiai:

Medžiagų cheminės formulės

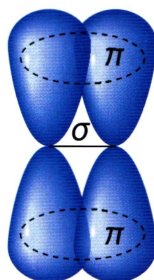
vandenilio H_2



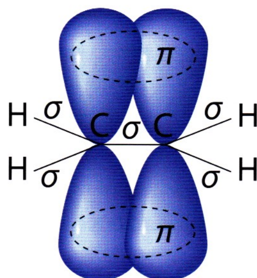
metano CH_4



Kai elektronų orbitalių sanklota yra ne linijoje, jungiančioje gretutinių atomų centrus, o aukščiau ir žemiau jos, t. y. plokštumoje, kuri yra statmena σ ryšio linijai, toks ryšys vadinamas ***π ryšiu***. Jį sudaro ***tik* p *elektronų orbitalės***:

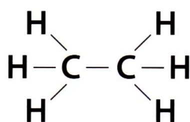


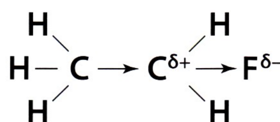
Pavyzdžiui, π ryšio susidarymas eteno molekulėje:



σ ryšys yra stipresnis už π ryšį. Organiniuose junginiuose, kuriuose yra tik viengubieji ryšiai, tai σ ryšiai. Kai atomai susijungę dvigubaisiais ir trigubaisiais ryšiais, tai dvigubąjį ryšį sudaro vienas σ ryšys ir vienas π ryšys; trigubąjį ryšį sudaro vienas σ ryšys ir du π ryšiai.

A. Butlerovo organinių junginių sandaros teorijoje teigiama, kad medžiagos molekulėje atomai ar atomų grupės veikia vieni kitus; veikia ne tik šalia esantys, bet ir tarpusavyje nesusiję atomai. Pavyzdžiui, jei etano molekulėje C_2H_6 vienas vandenilio atomas pakeičiamas fluoro atomu, tai C–F ryšio bendroji elektronų pora dėl didesnio fluoro ***elektrìnio neigiamùmo**** (F 4, o C 2,5) bus pasislinkusi į fluoro pusę. Todėl su fluoro atomu susijęs C atomas pritraukia gretimo su juo surišto C atomo bendrąją elektronų porą. Taigi fluoretano molekulėje elektronų tankis pasislinkęs į F atomo pusę. Elektronų tankio poslinkis žymimas rodykle:

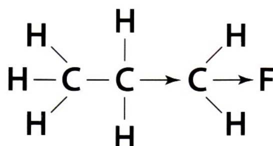




* Prisiminkite 8–9 klasėse nagrinėtą ***elektrìnį neigiamùmą*** – elemento atomo savybę prisitraukti elektronus.

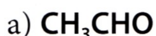
Efektyvių atomų krūvių, kuriuos lemia poliniai ryšiai, vertė yra mažesnė negu vieno elektrono krūvio vertė. Šie efektyvūs krūviai vadinami ***dalìniais krū̃viais*** ir žymimi raide **δ**. Fluoro atomas veikia tik gretutinius C atomus, atskirtus vienu arba dviem ryšiais. Pavyzdžiui, 1-fluorpropano molekulėje F atomo poveikis trečiajam C atomui yra mažiausias:

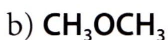
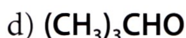
„Organinė chemija" ir „Chem 3D" Chemija 2000



Atsakykite į klausimus ir atlikite užduotis

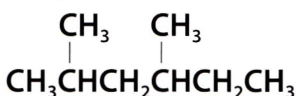
1. Parašykite šių junginių nesutrumpintas struktūrines formules.

a)  CH_3CHO c)  CH_3COOH e)  $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

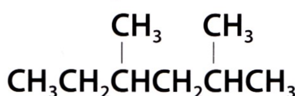
b)  CH_3OCH_3 d)  $(CH_3)_3CHO$ f)  $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$

2. Parašykite šių junginių molekulines formules.

a)



b)

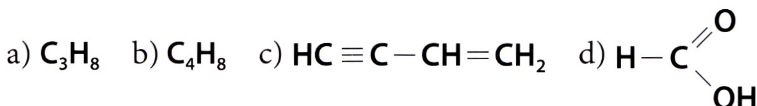


c)



Kurie variantai yra izomerų formulės?

3. Kiek iš viso σ ir π ryšių yra kiekviename organiniame junginyje?

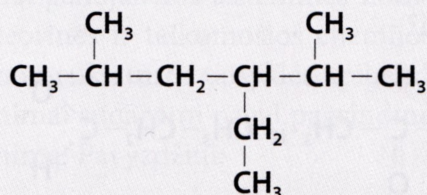


4. Kuris junginys yra etano rūgšties CH_3–COOH struktūrinis izomeras?

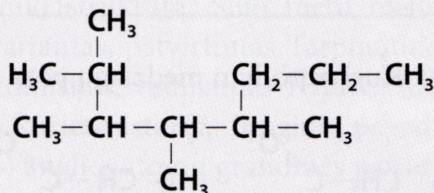
A	$H-C(=O)-O-CH_3$	B	CH_3-CH_2-OH
C	CH_3-CH_2-COOH	D	$CH_3-C(=O)-O-CH_3$

5. Pavadinkite junginius pagal IUPAC nomenklatūrą.

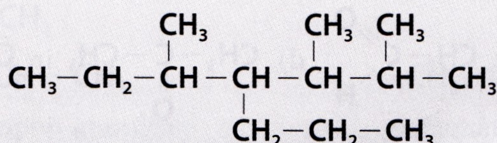
a)



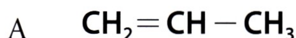
b)

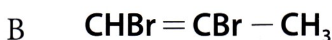


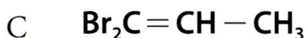
c)

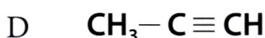


6. Kuris junginys turi geometrinius izomerus?

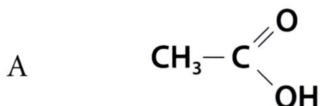
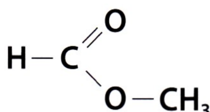
A 

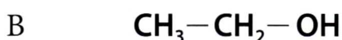
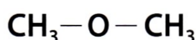
B 

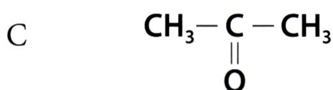
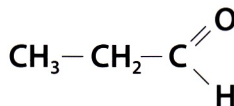
C 

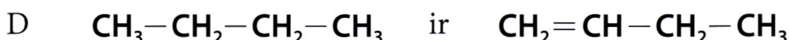
D 

7. Kurioje eilutėje pateiktų junginių molekulinės formulės yra skirtingos?

A  ir 

B  ir 

C  ir 

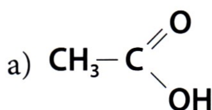
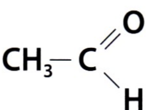
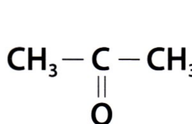
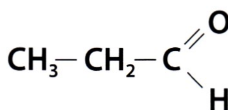
D 

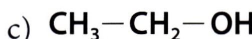
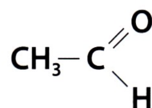
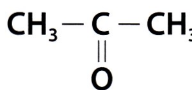
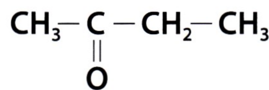
8. Kuris ryšys yra stipresnis: viengubasis ar trigubasis? Paaiškinkite kodėl.

9. Kiek skirtingų junginių pavaizduota šiomis formulėmis?

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	$CH_2=C(CH_3)_2$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	$(CH_3)_2C=CH_2$

10. Kuri nurodytų medžiagų pora yra izomerai?

a)  ir  b)  ir 

c)  ir  d)  ir 

2

ORGANINIŲ JUNGINIŲ NOMENKLATŪRA IR REAKCIJŲ KLASIFIKACIJA

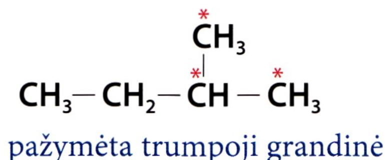
2.1. Organinių junginių nomenklatūra

Šiuo metu organinėje chemijoje vartojamos trys nomenklatūros: ***trivialiòji, racionaliòji*** ir ***sistèminė***.

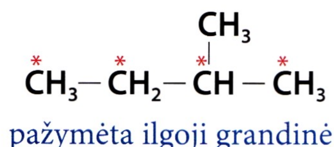
Trivialiòji nomenklatūrà (lot. *trivialis* – paprastas, įprastas) – tai atsitiktiniai pavadinimai, atsiradę tada, kai dar nebuvo organinių junginių sandaros teorijos. Todėl ji neturi sisteminio pagrindo, neatspindi sandaros. Organinių junginių pavadinimai buvo sudaromi remiantis radimo vieta, gavimo būdu, spalva ar kuria nors savybe, neturinčia nieko bendra su struktūra, pavyzdžiui, medžio spiritas, vyno spiritas, metanas, etanas, skruzdžių, acto, vyno, obuolių ir citrinų rūgštys, fruktozė, benzenas, fenolis ir kt. Trivialusis terminas dažniausiai vartojamas tada, kai junginio struktūra sudėtinga ir ją sunku apibrėžti kitos nomenklatūros taisyklėmis. Trivialieji pavadinimai yra trumpi, lengvai įsimenami, todėl vartojami iki šiol.

Racionaliòji nomenklatūrà atsirado 19 a. viduryje. Ji pagrįsta molekulių sandara. Ja remiantis, organinės medžiagos laikomos tam tikros homologinės eilės paprasčiausio junginio dariniais. Pavyzdžiui, sudarant sočiojo angliavandenilio pavadinimą ieškomas anglies atomas, susijungęs su didžiausiu skaičiumi kitų anglies atomų. Jis laikomas metano atomu. Racionalioji nomenklatūra tinka palyginti paprastos struktūros junginiams pavadinti. Sudėtingos struktūros arba mišraus tipo junginiams ją pritaikyti sunku arba apskritai neįmanoma.

Sistèminė nomenklatūrà apibūdina junginio struktūrą. Šiuo metu oficialiai galiojančios sisteminės nomenklatūros variantas, patvirtintas Tarptautinės teorinės ir taikomosios chemijos sąjungos komisijos, vadinamas IUPAC. Šios nomenklatūros taisyklės apibendrina visą jos kūrimo istoriją. Junginių pavadinimai sudaromi pagal pagrindinės (ilgiausios) anglies atomų grandinės pavadinimą. Pavyzdžiui:



pažymėta trumpoji grandinė

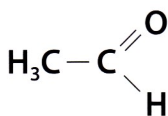


pažymėta ilgoji grandinė

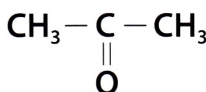
Pãkaitas – atomas ar sujungtų atomų grupė, pakeitę molekulėje vandenilio atomą. Organinėje chemijoje pakaitas dar vadinamas alkilo grupe, žymimas raide *R*– (priesaga ***-il-***, galūnė ***-as***), pavyzdžiui, metilo pakaitas CH_3–, etilo C_2H_5–.

Fùnkcinėmis grùpėmis vadinamos molekulės struktūrinės dalys, būdingos tik tai organinių junginių klasei ir lemiančios junginio chemines savybes, pavyzdžiui, metilo pakaito (CH_3–) susijungimas su skirtingomis funkcinėmis grupėmis lemia skirtingas chemines savybes:

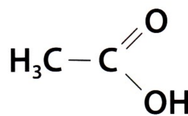
CH_3Cl chlormetanas
CH_3OH metanolis
CH_3NH_2 metanaminas



etanalis



propanonas

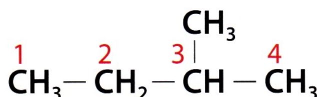


etano rūgštis

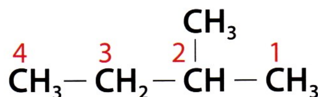
Pagrindinės IUPAC nomenklatūros organinių junginių pavadinimų sudarymo taisyklės

I. Nustatoma ilgiausia, t. y. pagrindinė, anglies atomų grandinė.

II. Ilgiausios grandinės anglies atomai numeruojami tokia tvarka, kad pakaitas būtų sujungtas su kuo mažesnį numerį turinčiu anglies atomu:

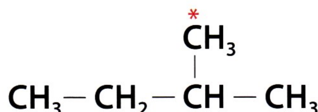


neteisingai



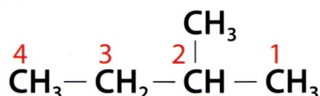
teisingai

III. Nustatomas pakaito (alkilo grupės) pavadinimas (*metil-*, *etil-* ir kt.):



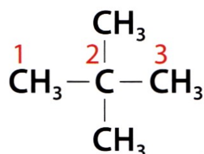
*-metil-

IV. Užrašomas junginio pavadinimas:
a) nurodomas anglies atomo, prie kurio prijungtas pakaitas, numeris;
b) parašomas brūkšnelis;
c) vienu žodžiu užrašomas pakaito ir ilgiausios C atomų grandinės junginio pavadinimas:



2-metilbutanas

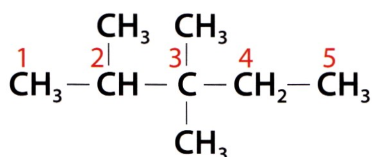
V. Kai yra keletas vienodų pakaitų, po brūkšnelio prie pakaitų pavadinimo pridedami **priešdėliai**:



2,2-dimetilpropanas

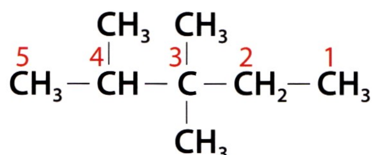
VI. Kai yra po kelis skirtingus pakaitus, priešdėlis nekeičia abėcėlinės vardijimo tvarkos (*trietil-* bus prieš *dimetil-*).

VII. Jei galimi keli variantai, pasirenkamas tas, kurio C atomų numerių suma mažiausia. Pavyzdžiui:



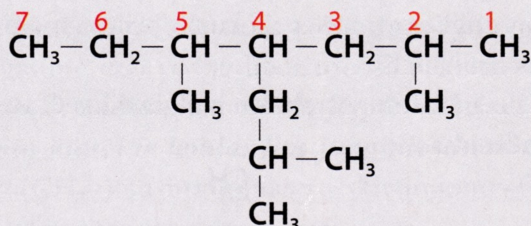
Teisingas pavadinimas – 2,3,3-trimetilpentanas.

Neteisingai sunumeruota C atomų grandinė:

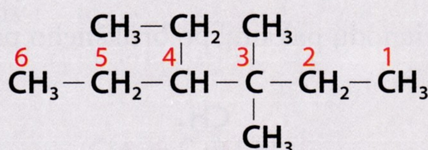


Neteisingas pavadinimas: 3,3,4-trimetilpentanas.

Kiti pavyzdžiai:

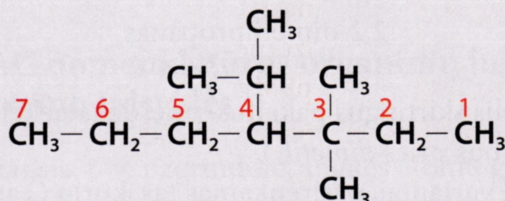


4-izobutil-2,5-dimetilheptanas,
arba 4-(2-metilpropil)-2,5-dimetilheptanas



4-etil-3,3-dimetilheksanas

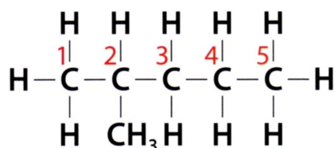
Išimtis – tik priešdėlis *izo*-: 4-**izo**propil-3,3-di**m**etilheptanas.



4-izopropil-3,3-dimetilheptanas,
arba 4-(1-metiletil)-3,3-dimetilheptanas

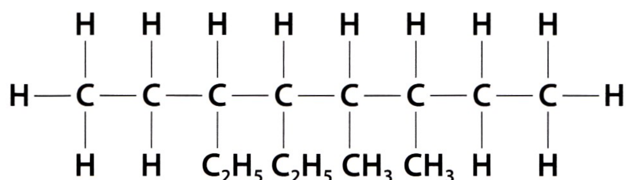
VIII. Kai organiniame junginyje yra ***funkcinė grupė***, pradedama numeruoti nuo jos. Funkcinių grupių svarba mažėja taip: karboksilas (–COOH), karbonilas (–CHO), hidroksilas (–OH), aminogrupė ($-NH_2$), nesotieji ryšiai, nitrogrupė ($-NO_2$), halogenai (Cl^-, Br^-), pakaitai (pavyzdžiui, CH_3–, C_3H_7–). Dvigubasis ryšys svarbesnis už trigubąjį.

Pavyzdžiai:



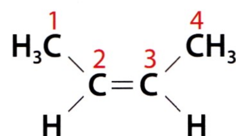
Skaičiai virš C atomo rodo, kad ilgiausioje anglies atomų grandinėje yra 5 anglies atomai. Vadinasi, tai pentanas. Junginys turi tik vieną pakaitą – me-

tilpakaitą CH_3–, kuris yra prie antro anglies atomo, todėl rašoma 2-metilpentanas. Galima pasirinkti ir kitą anglies atomų grandinę (įtraukiant į ją pakaitą), bet pavadinimas nuo to nepakis. **Pabandykite pavadinti** tokį junginį:



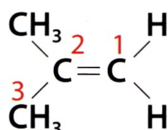
Jau mokate rasti ilgiausią anglies atomų grandinę, joje yra 8 anglies atomai. Tai oktanas. Matote 4 pakaitus: 2 metilo ir 2 etilo. Pirmiausia reikia rašyti etilpakaitus. Junginio pavadinimas yra 3,4-dietil-5,6-dimetiloktanas. *Di-*, *tri-* ir kt. pridedama pagal pakaitų skaičių.

***Cis-* ir *trans-* izomerija.** Kartais junginys gali būti *cis-* arba *trans-* izomerijos. Tai reikia nurodyti junginio pavadinime.



Junginyje tarp C atomų yra dvigubasis ryšys. Anglies atomų skaičius grandinėje – 4. Vadinasi, tai butenas. Ieškoma pakaitų – jų nėra. Geometrinės izomerijos atvejis – *cis-* (CH_3– yra vienoje dvigubojo ryšio pusėje). Pavadinimas – *cis*-2-butenas. Skaičius nurodo dvigubojo ryšio padėtį anglies atomų grandinėje.

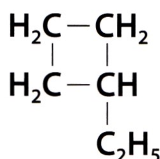
Svarbu neapsirikti pavadinant junginius, kurie pateikti neįprastai. Šiame junginyje galima manyti radus *cis-* izomeriją, bet jos nėra:



2-metil-1-propenas

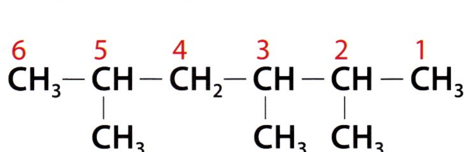
Jei angliavandenilis ciklinis, tai būtina nurodyti jo pavadinime.

Cikliniuose angliavandeniliuose ciklas visada sutampa su anglies atomų grandine.

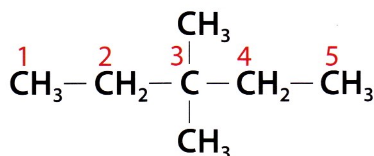


etilciklobutanas

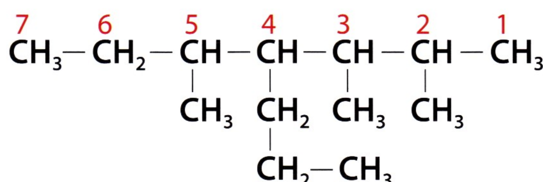
Organinių junginių formulės ir pavadinimai



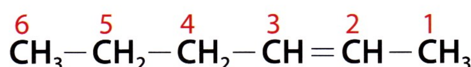
2,3,5-trimetilheksanas



3,3-dimetilpentanas



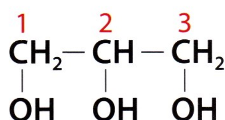
2,3,5-trimetil-4-propilheptanas



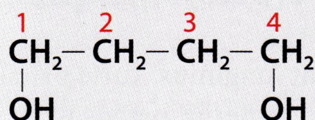
2-heksenas



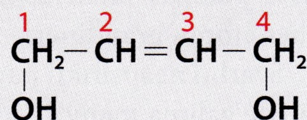
1,4-heksadienas



1,2,3-propantriolis



1,4-butandiolis



2-buten-1,4-diolis

Skyrelio apibendrinimas

Organinių junginių klasės ir pavadinimų priesagos bei galūnės

Junginių klasė	Priesaga + galūnė (pavyzdys)
Alkanas	*-an-* + *-as* (CH_4 metanas)
Alkenas	*-en-* + *-as* (C_2H_4 etenas)
Alkadienai	*-dien-* + *-as* (C_4H_6 butadienas)
Alkinas	*-in-* + *-as* (C_5H_8 pentinas)
Aromatinis angliavandenilis (arenai)	*-benzen-* + *-as* (C_6H_5–CH_3 metilbenzenas)

Alkoholis	*-ol-* + *-is* (CH_3OH metanolis)
Aldehidas	*-al-* + *-is* (HCHO metanalis)
Karboksirūgštis	+ „rūgštis“ (HCOOH metano rūgštis)
Esteris	*-oat-* + *-as* ($HCOOCH_3$ metilmetanoatas)
Aminorūgštis	„amino“+ ... + „rūgštis“ ($C_2H_5CH(NH_2)COOH$ 2-aminobutano rūgštis)

Angliavandenilio ir jo pakaito (alkilo grupės) pavadinimas pagal anglies atomų skaičių

Anglies atomų skaičius grandinėje	**Angliavandenilio pavadinimas**	**Pakaito (alkilo grupės) pavadinimas**
1	Metanas	Metilas
2	Etanas	Etilas
3	Propanas	Propilas
4	Butanas	Butilas
5	Pentanas	Pentilas
6	Heksanas	Heksilas
7	Heptanas	Heptilas
8	Oktanas	Oktilas
9	Nonanas	Nonilas
10	Dekanas	Decilas

Kelių pakaitų rašymas

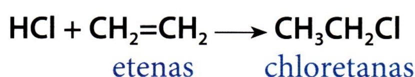
Pakaitų skaičius	**Priešdėlis**
2	*di-*
3	*tri-*
4	*tetra-*
5	*penta-*

Išnagrinėkite pateiktų junginių sudarymo principus.

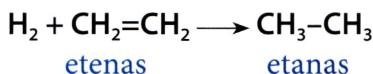
Junginio formulė	Pavadinimas
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	1-propanolis
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	2-metil-1-propanolis
$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3$	Etiletanoatas
$CH_3-C(=O)-H$	Etanalis (acetaldehidas)
$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-OH$	Butano (sviesto) rūgštis
$CH_2=C(H)-C(=O)-O-CH_3$	Metil-2-propenoatas (metilakrilatas)
$CH_3-CH_2-CH(NH_2)-C(=O)-OH$	2-aminobutano (α-aminobutano) rūgštis

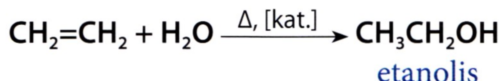
2.2. Reakcijų klasifikacija

1. **Pri(si)jungi̇̀mo reãkcija** – reakcija, kurios metu iš keleto molekulių (atomų) susidaro viena molekulė. Organinėje chemijoje tokios reakcijos dažnai žymimos raidėmis **Ad** (angl. *addition* – jungimasis). Reakcijos pavyzdys:



Prisijungimo reakcijos, kuriose pri(si)jungiamas vandenilis, vadinamos ***hìdrinimo***, o kuriose pri(si)jungiamas vanduo – ***hidratãcijos reakcijomis***:



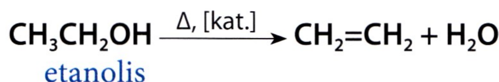


Organinėje chemijoje, rašant reakcijas ir nenurodant konkrečios temperatūros vertės, šildymą įprasta žymėti ženklu Δ, slėgis žymimas raide *p*, ***o katalizatorius rašomas laužtiniuose skliaustuose, pavyzdžiui,*** [kat.], ***arba rašomas konkretus katalizatorius*** [$FeCl_3$]; ***tirpiklis rašomas paprastuose skliaustuose, pavyzdžiui, (etanolis, arba EtOH) arba (H_2O).***

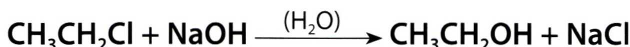
2. ***Eliminãvimo (atskėlìmo) reãkcija*** – atomų grupės atskėlimas nuo molekulės. Organinėje chemijoje tokios reakcijos dažnai žymimos raide **E** (angl. *elimination* – atskėlimas). Reakcijos pavyzdys:



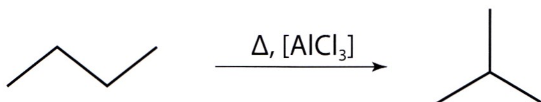
Eliminavimo reakcijos, kuriose atskeliamas vanduo, vadinamos ***dehidratãcijos*** reakcijomis. Reakcijos pavyzdys:



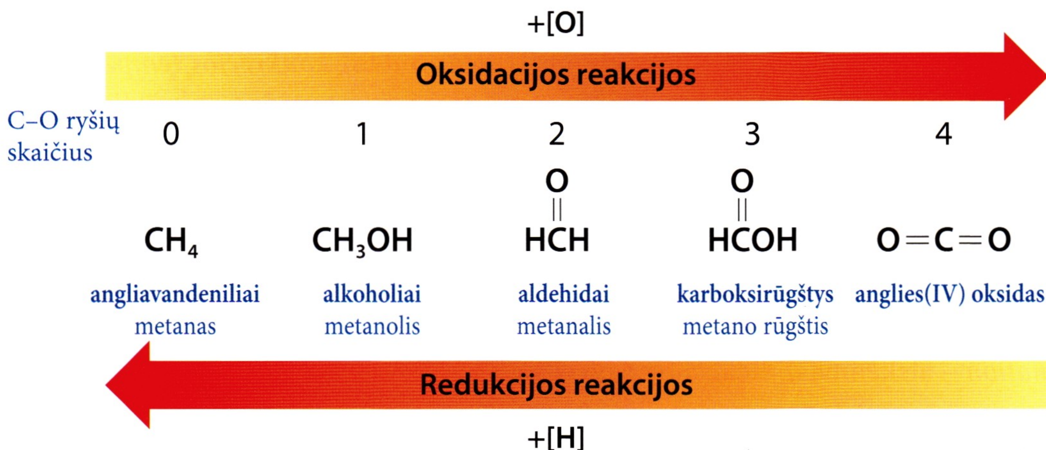
3. ***Pakaitų̃ reãkcija*** vadinama tokia reakcija, kurios metu atomą arba jų grupę molekulėje pakeičia kitas atomas arba jų grupė. Organinėje chemijoje tokios reakcijos dažnai žymimos raide **S** (angl. *substitution* – pakeitimas). Reakcijos pavyzdys:



4. ***Pérsigrupavimas*** (žymima **R** – angl. *rearrangement*) – reakcija, kurios metu prisijungimo vietą pakeičia vandenilio atomas, alkilpakaitas arba kita grupė. Vyksta molekulės skeleto transformacija ir susidaro pradinės molekulės izomeras, pavyzdžiui:



5. ***Oksidãcijos-redùkcijos reãkcijos*** – tai reakcijos, kuriose vienas elementas elektronus atiduoda, o kitas prisijungia. Organinėje chemijoje šios reakcijos turi kiek kitokią prasmę. ***Organinių junginių oksidacija siejama su deguonies masės dalies organinės medžiagos molekulėje padidėjimu, arba C–O ryšių skaičiaus padaugėjimu***, pavyzdžiui, alkoholio oksidacija į aldehidą (žr. 4 pav.). Organinėse oksidacijos reakcijose dažnai pateikiama ne konkreti formulė, o apibendrinantis užrašas [**O**].

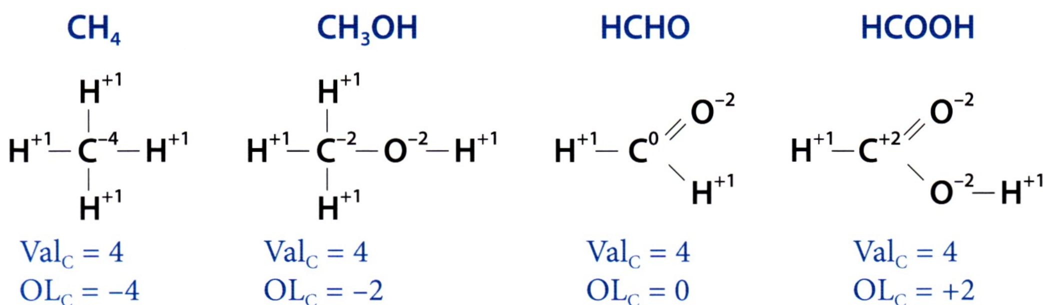


4 pav. Supaprastinta organinių junginių oksidacijos-redukcijos reakcijų schema

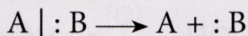
Organinių junginių redukcija siejama su vandenilio masės dalies organinės medžiagos molekulėje padidėjimu, arba su C–O ryšių skaičiaus sumažėjimu, pavyzdžiui, metano rūgšties redukcija į metanalį (žr. 4 pav.). Redukcijos reakcijoje dažnai pateikiama ne konkreti reagento formulė, o apibendrinantis užrašas [**H**].

Reikia pažymėti, kad [**O**] ir [**H**] – ***tai ne atominis deguonis ar vandenilis***. Užrašai reiškia skirtingus oksidatorius (pavyzdžiui, O_2 ar H_2O_2, ar $KMnO_4$, ar kt.) arba reduktorius (pavyzdžiui, H_2 ar $LiAlH_4$, ar kt.).

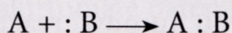
Organinėje chemijoje paprastai remiamasi „anglies valentingumo“ (Val_C) sąvoka, nes nustatyti anglies oksidacijos laipsnį (OL_C) gana sudėtinga.



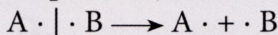
Organinėms medžiagoms reaguojant tarpusavyje, vienos medžiagos kovalentiniai ryšiai suỹra, kiti susidaro. Pagal tai, kaip persitvarko valentiniai elektronai, organinių junginių reakcijos dar skirstomos į ***heterolìtines*** ir ***homolìtines***. Heterolitinėse reakcijose, nutrūkus ryšiui, abu elektronai lieka prie vieno ryšyje dalyvavusio atomo:



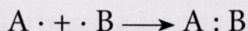
Ryšiui susidarant, abu elektronus atiduoda vienas iš atomų:



Homolitinėse (radikalinėse) reakcijose kovalentinis ryšys skyla simetriškai, t. y. prie kiekvieno atomo lieka po vieną elektroną:



Susidarant ryšiui, kiekviena iš reaguojančių dalelių, t. y. radikalų, atiduoda po elektroną:

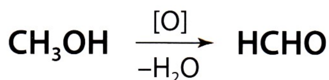


Heterolitinių reakcijų reagentai skirstomi į du tipus: ***nukleofìlinius*** ir ***elektrofìlinius***. Nukleofiliniai reagentai atakuoja tas vietas, kuriose elektronų tankis sumažėjęs, t. y. **δ+**. Tai dalelės, turinčios nepadalytą valentinių elektronų porą, kurią atiduoda ir sudaro kovalentinį ryšį. ***Anijònai*** (OH^-, Cl^-, HSO_4^-, H^-) ir kai kurios ***neutrãlios molèkulės*** (H_2O, NH_3) yra ***nukleofìlai***.

Elektrofiliniai reagentai atakuoja tas molekulės vietas, kuriose elektronų tankis didesnis, t. y. **δ–**. Tai dalelės, išoriniame elektronų sluoksnyje turinčios laisvų orbitalių. Jos sudaro naują kovalentinį ryšį su kitos dalelės elektronų pora. Elektrofilinės dalelės dažniausiai yra ***katijònai*** (H^+, Cl^+, NO_2^+ ir kt.). Šarminių metalų katijonams nebūdingas elektrofiliškumas, nes jiems nebūdinga sudaryti kovalentinį ryšį.

Taigi, atsižvelgiant į reaguojančių medžiagų prigimtį ir valentinių elektronų persitvarkymą, organinių junginių reakcijos gali būti trijų tipų: ***nukleofìlinės, elektrofìlinės*** ir ***homolìtinės (radikãlinės)***. Daugelis organinių junginių reakcijų vyksta pagal radikalinį ir joninį mechanizmus. Pagal kurį mechanizmą vyks šių junginių reakcija, priklauso nuo jos sąlygų. Pavyzdžiui, joninis pri(si)jungimas Ad_E dažniausiai vyksta poliniuose tirpikliuose, o radikalinis Ad_R – nepoliniuose ir esant radikalų iniciatorių. Alkanams būdingos pakaitų, vykstančių pagal radikalinį mechanizmą (S_R), reakcijos; halogenalkanams – pakaitų, vykstančių pagal nukleofilinį mechanizmą (S_N), reakcijos; alkenams – Ad_E ir Ad_R. Tačiau yra ir tokių reakcijų, kuriose vienu metu ryšys ir suardomas, ir sudaromas.

Rašydami organinės chemijos reakcijų lygtis, chemikai dažnai vietoj jų rašo ne pačias reakcijų lygtis, o ***schemas*** (ar ***kitimus***). Schemose prieš reagentus ir produktus ne tik nerašomi koeficientai, bet kartais ***reagentai*** rašomi ***virš rodyklės su „+“*** ženklu. Tada neorganiniai ***reakcijos produktai*** rašomi ***po rodykle su „–“*** ženklu, o kartais išvis nerašomi:

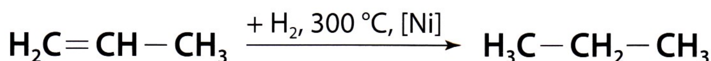


$$CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} HCHO$$

Tokiose schemose labai svarbu nurodyti reakcijos vyksmo sąlygas (temperatūrą, slėgį, tirpiklį, katalizatorių), kurioms esant vyksta reakcija, nes skirtingomis sąlygomis gali susidaryti skirtingi produktai.

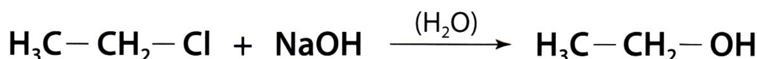
Reakcijos schemų, arba kitimų, pavyzdžiai

1. Reakcija, kuri vyksta kaitinant ir naudojant katalizatorių:

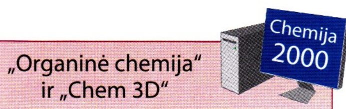


$$H_2C{=}CH-CH_3 \xrightarrow{+\ H_2,\ 300\ °C,\ [Ni]} H_3C-CH_2-CH_3$$

2. Šioje schemoje reikia atkreipti dėmesį į tirpiklį – vandenį. Jei būtų naudojamas alkoholio tirpalas ir taikomos kitokios sąlygos, susidarytų kiti produktai. Neorganinis produktas reakcijos schemoje nenurodomas:

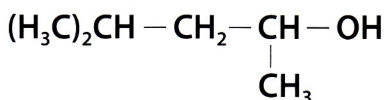


$$H_3C-CH_2-Cl + NaOH \xrightarrow{(H_2O)} H_3C-CH_2-OH$$



Atsakykite į klausimus ir atlikite užduotis

1. Kaip pagal IUPAC nomenklatūrą vadinamas šis junginys?



$$(H_3C)_2CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-OH$$

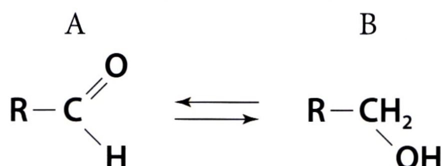
A 4-metil-2-pentanolis

B 2-metil-4-pentanolis

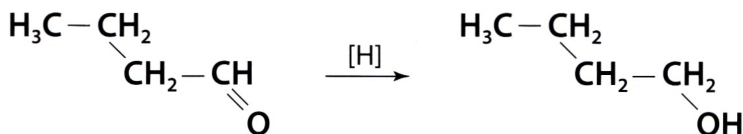
C 1,3-dimetil-1-butanolis

D 2,4-dimetil-4-butanolis

2. Parašykite reakcijos, kurios metu galima iš A junginio gauti B junginį, o iš B junginio gauti A junginį, bendrinį pavadinimą.

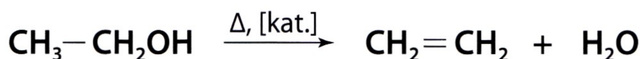


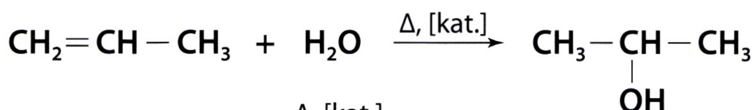
3. Kuriam reakcijų tipui priskirtumėte pateiktą reakcijos schemą?

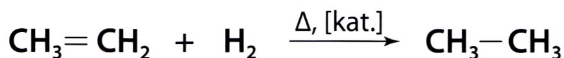


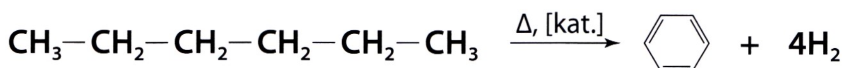
Parašykite reakcijos lygtį, organinius junginius rašykite molekulinėmis formulėmis.

4. Kurioms reakcijoms priskirtumėte šiomis lygtimis užrašytas reakcijas?





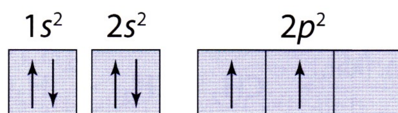




SOTIEJI ANGLIAVANDENILIAI (ALKANAI)

Angliavandeniliai, kurių bendroji formulė C_nH_{2n+2}, vadinami sočiaĩsiais angliavandeniliais, arba alkãnais. Jie neprisijungia vandenilio ir kitų cheminių elementų. Bendrojoje formulėje ***n*** – sveikasis skaičius, rodantis anglies atomų skaičių angliavandenilyje. Alkanų pavadinimuose būdinga priesaga yra ***-an-***, o galūnė ***-as***. Paprasčiausias alkanas – metanas (CH_4).

Metano molekulės sandara. Kadangi anglies elektrinis neigiamumas (2,5) yra didesnis nei vandenilio (2,1), metano molekulėje bendrosios C–H ryšių elektronų poros yra pasislinkusios į anglies atomo pusę. Anglies atomo elektronų pasiskirstymas orbitalėse vaizduojamas tokia schema:

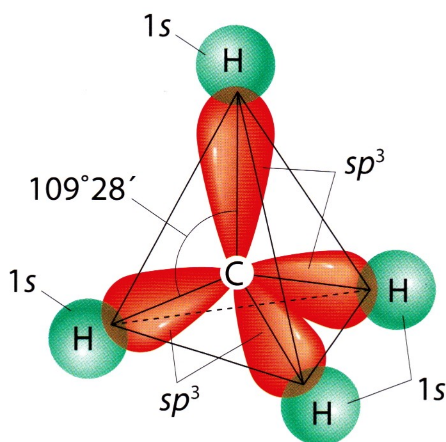


Antrojo energijos lygmens 2*p* polygmenyje yra viena neužimta orbitalė, į ją ir gali pereiti vienas iš antrojo energijos lygmens 2*s* elektronų:



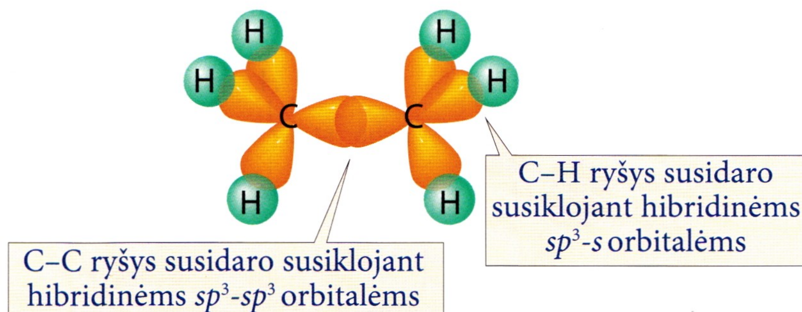
Paskutiniame energijos lygmenyje yra keturi neporiniai elektronai, taigi, anglies atomas yra keturvalentis.

Anglies atome gali vykti antrojo energijos lygmens *s* ir *p* elektronų orbitalių ***hibridizãcija*** (elektronų orbitalių supanašėjimas). Orbitalės po hibridizacijos išsidėsto taip, kad jų ašys yra nukreiptos į tetraedro viršūnes. Šios hibridinės orbitalės susikloja su vandenilio atomų elektronų orbitalėmis. Taigi metano molekulės erdvinis modelis toks:



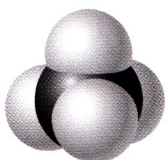
geometrinė schema

Alkanų molekulėse tarp C–C ir C–H susidaro σ ryšiai:

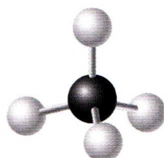


Metano molekulės struktūrą galima vaizduoti įvairiai:

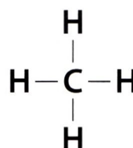
tūrinis modelis



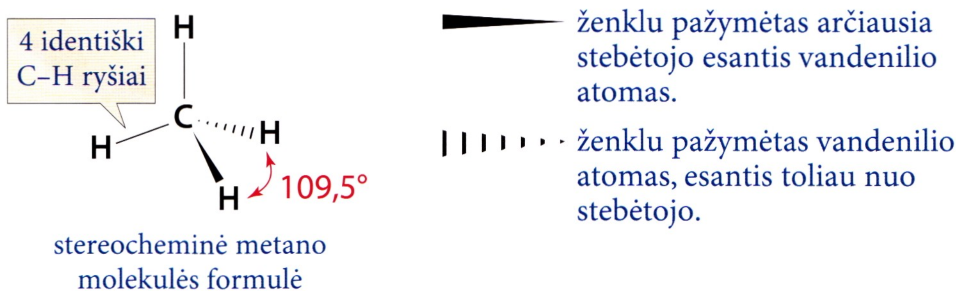
rutulinis strypinis modelis



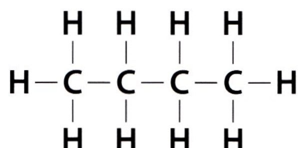
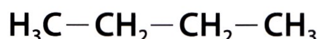
nesutrumpinta struktūrinė formulė



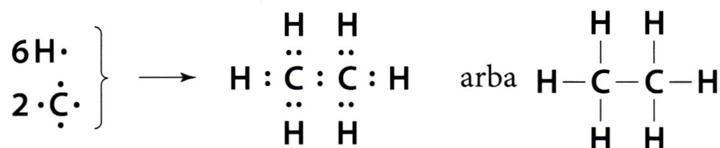
Žinoma, kad C–C ryšio kampas yra 109°28′ (dažnai jis apvalinamas ir pateikiamas kaip 109,5°), todėl metano molekulės struktūrinė formulė mokslinėje ir metodinėje literatūroje vaizduojama taip:

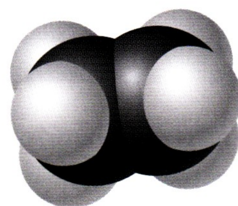


Tačiau vadovėlyje organiniai junginiai rašomi nesutrumpintomis ir sutrumpintomis struktūrinėms formulėms, pavyzdžiui, butano:

molekulinė formulė	nesutrumpinta struktūrinė formulė	sutrumpinta struktūrinė formulė
butanas C_4H_{10}		 $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$

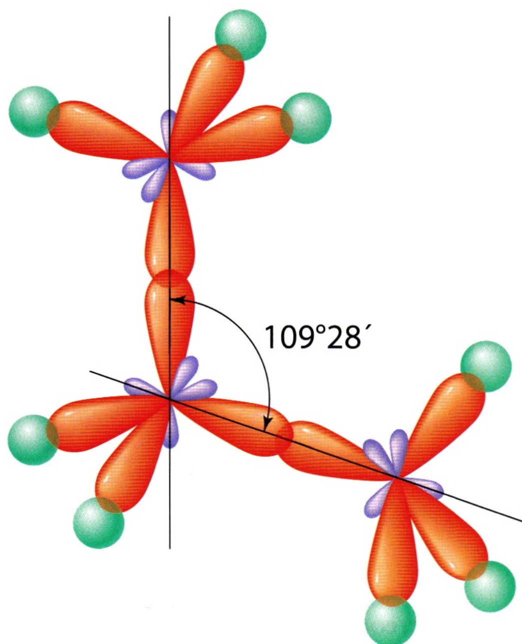
Kitų alkanų elektroninė ir erdvinė struktūra labai panaši į metano molekulės elektroninę ir erdvinę struktūrą, pavyzdžiui, etano:





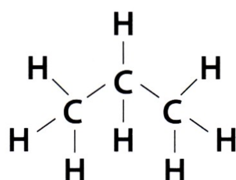
etanas C_2H_6

Dėl 109°28´ kampo, susidarančio hibridizuojantis C atomo paskutinio energijos lygmens elektronams, alkanų, turinčių tris ir daugiau C atomų, cheminio ryšio tarp antrojo ir trečiojo anglies atomų kryptis nesutampa su ryšio tarp pirmojo ir antrojo anglies atomų kryptimi. Todėl anglies atomų grandinė vingiuota, pavyzdžiui, propano molekulėje (5 pav.):

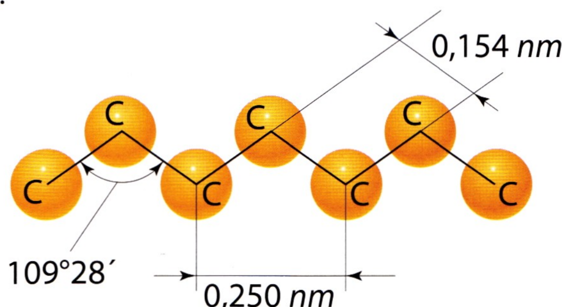


5 pav. Propano molekulė

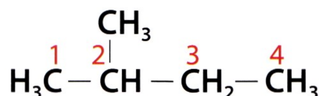
Tačiau sutrumpintą struktūrinę propano formulę paprasčiau užrašyti taip: $CH_3–CH_2–CH_3$. Nesutrumpinta struktūrinė formulė yra tokia:



Dėl susidariusio cheminio ryšio tarp C atomų 109°28′ kampo kinta ir atstumai tarp C atomų:

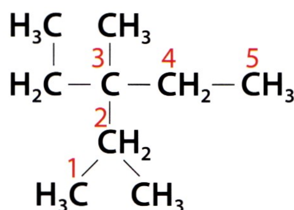


Nomenklatūra. Pirmieji keturi alkanai (metanas, etanas, propanas ir butanas) turi istoriškai susiklosčiusius pavadinimus. Kai C atomų grandinė yra šakota, išrenkama ilgiausia C atomų grandinė. Kai yra keletas grandinių, kuriose C atomų po lygiai, pagrindine grandine laikoma ta, kurioje pakaitų yra daugiau. Pagrindinėje grandinėje C atomai sunumeruojami taip, kad skaičių suma būtų mažiausia. Pavyzdžiui:



Teisingas pavadinimas – 2-metilbutanas
(neteisingas pavadinimas – 3-metilbutanas).

Junginio formulė:



Teisingas pavadinimas – 3-etil-2,3-dimetilpentanas
(neteisingi pavadinimai – 3-izopropil-3-metilpentanas ir
2-metil-3-metil-3-etilpentanas).

Yra daug angliavandenilių, kurių ***cheminės savybės panašios į metano***. Jie vadinami ***metãno homològais***. Homologinių junginių molekulėse kiekvienas angliavandenilis skiriasi nuo esančio prieš jį $-CH_2-$ grupe. Ši grupė vadinama ***homològiniu skir̃tumu*** (žr. 2 lentelę). Metano homologo heksano molekulės formulę galima užrašyti dvejopai: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ arba $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$. Metilpropano homologai yra 2-metilbutanas, 2-metilpentanas, 2-metilheksanas ir t. t.

2 lentelė. Alkanų pavadinimai ir fizikinės savybės

Formulė	Pavadinimas	Agregatinė būsena	Virimo temperatūra, °C	Pakaitas, R– (alkilo grupė)	Pakaito pavadinimas
CH_4	Metanas	Dujos	−161,6	CH_3–	Metilas
C_2H_6	Etanas	Dujos	−88,6	C_2H_5–	Etilas
C_3H_8	Propanas	Dujos	−42,1	C_3H_7–	Propilas
C_4H_{10}	Butanas	Dujos	−0,5	C_4H_9–	Butilas
C_5H_{12}	Pentanas	Skystis	+36,1	C_5H_{11}–	Pentilas
C_6H_{14}	Heksanas	Skystis	+68,7	C_6H_{13}–	Heksilas
C_7H_{16}	Heptanas	Skystis	+98,5	C_7H_{15}–	Heptilas
C_8H_{18}	Oktanas	Skystis	+125,6	C_8H_{17}–	Oktilas
C_9H_{20}	Nonanas	Skystis	+150,7	C_9H_{19}–	Nonilas
$C_{10}H_{22}$	Dekanas	Skystis	+174,0	$C_{10}H_{21}$–	Decilas

Alkanų sandara vaizduojama struktūrinėmis (nesutrumpintomis ir sutrumpintomis) formulėmis. Kiekvienas alkanas turi savo pavadinimą. Remiantis IUPAC taisyklėmis, kiekvienai struktūrinei formulei užrašomas pavadinimas. 2 lentelėje pateiktos pirmųjų dešimties alkanų formulės ir pakaitų formulės.

Prisiminkite ***pakaito*** (alkilo grupės) apibūdinimą (žr. 32 psl.). Pakaitų pavadinimai sudaromi iš alkanų pavadinimo, pakeičiant priesagą ***-an-*** į ***-il-***, pavyzdžiui, metilas CH_3–, pentilas C_5H_{11}– ir t. t.

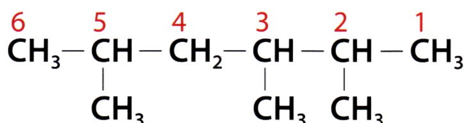
Izomerija. Alkanams būdinga C atomų grandinės izomerija (žr. 17 psl.). Daugėjant anglies atomų alkane daugėja ir jo ***izomerų*** (pavyzdžiui, yra 2 butano izomerai, 5 heksano izomerai, 75 dekano izomerai ir 366 319 alkano $C_{20}H_{42}$ izomerų).

KTU gimnazijos mokinys V. Byla (mokyt. A. Šulčius) ***alkanų*** (n_4–n_{10}) izomerų skaičiui N apskaičiuoti pasiūlė formulę:

$$N = 2^{n-4} + \left[\frac{2^{n-6} + 2}{3}\right],$$

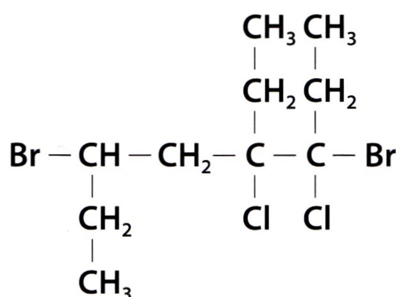
čia [.....] apvalinama iki sveikosios dalies.

Prisiminkite IUPAC nomenklatūrą (žr. 31 psl.). Rašydami alkanų pavadinimus nepamirškite, kad junginio pavadinimo priesaga yra ***-an-***, o galūnė ***-as***. Pavyzdžiui:



2,3,5-trimetilheksanas yra nonano izomeras.

Pasinaudodami kompiuterine programa „Organinė chemija“, parašykite įvairių alkanų struktūrines formules. Patikrinkite, ar programa užrašo teisingus pasirinktų alkanų pavadinimus (programa sėkmingai užrašo pavadinimus organinių junginių, kuriuose C atomų yra ne daugiau kaip 10). Programos pavyzdys:



3,6-dibrom-3,6-diclor-4-etiloktan

Spauskite bet kurį klavišą.

CH3– | –CH2– | –CH– | –C– | –CH= | –C= | –C= | CH2=

CH≡ | ≡C≡ | Cl– | Br–

↓↑←→-grupė PgDn,PgUp-jungtis Tab-klasė Del-trinti F10-nutraukti Esc-pagr. meniu

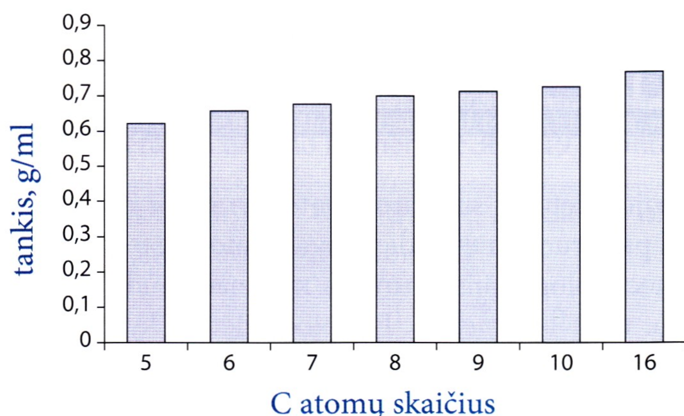
Paplitimas gamtoje. Metanas susidaro gamtoje yrant be oro augalų ir gyvūnų liekanoms. Todėl pastaruoju metu atliekų tvarkymo aikštelėse šiuolaikinėmis atliekų perdirbimo technologijomis surinktas metanas naudojamas kaip kuras (tai sudaro ~40 mln. tonų per metus). Pelkėtose vietose kylantys burbuliukai yra taip pat daugiausia metano dujos – per metus pelkės jų išskiria net 225 mln. tonų. Nors metanas silpnai tirpsta vandenyje (20 °C temperatūroje ištirpsta 0,0023 g/100 g vandens), vandenynų dugne susidaro metano ***hidrãtai****: $CH_4 \cdot nH_2O$. Iš šių hidratų kasmet į atmosferą patenka 10 mln. tonų metano.

* Prisiminkite 9 klasės kursą: ***hidrãtai*** – tai medžiagos, kurių sudėtyje yra chemiškai prisijungusio vandens.

Metano išsiskiria akmens anglių kloduose ir susikaupia šachtose. Todėl metanas – dažna avarijų (sprogimų) priežastis. Gamtinėse dujose metano yra 92–98 %, o kitą dalį sudaro etanas (C_2H_6), propanas (C_3H_8) ir butanas (C_4H_{10}). Metano aptikta Saturne, Jupiteryje, Urane ir Neptūne. Alkanai yra viena iš pagrindinių naftos sudedamųjų dalių ir yra viena iš svarbiausių „šiltnamio efekto" priežasčių. Kietos agregatinės būsenos alkanai įeina į bičių vaško ir kai kurių augalų lapų, žiedų bei sėklų vaško sudėtį.

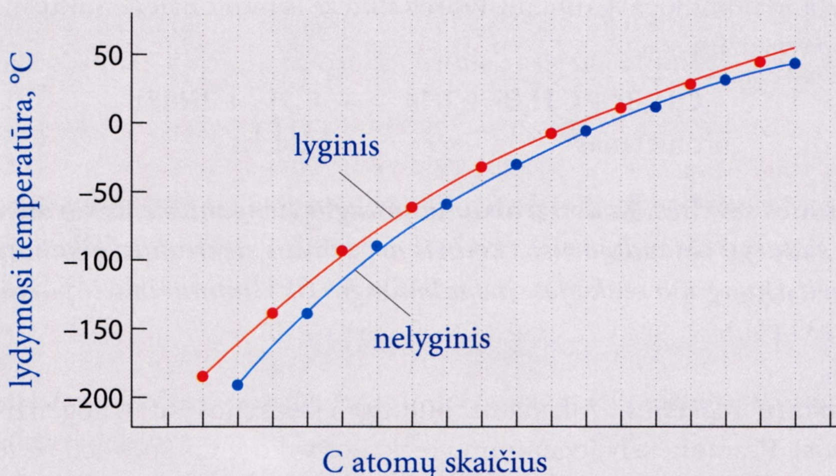
Fizikinės savybės. Pirmieji keturi alkanai yra dujos (n. s.). Kai anglies atomų skaičius alkane $n = 5–15$ – jie yra skysčiai, kai $n > 15$ – kietosios medžiagos (pavyzdžiui, heksadekanas $C_{16}H_{34}$, eikozanas $C_{20}H_{42}$). Padidinus slėgį, propanas ir butanas skystėja kambario temperatūroje, todėl jie ir sudaro suskystintas dujas, jos naudojamos buityje ir yra automobilių kuras.

Labai svarbios organinių medžiagų charakteristikos yra ***virimo*** ir ***lydymosi temperatūra*** (žr. 17 psl.). Alkanų izomerų virimo temperatūra smarkiai skiriasi, pavyzdžiui, butano izomero 2-metilpropano virimo temperatūra yra –12 °C; pentano izomerų 2-metilbutano yra 27,9 °C, o 2,2-dimetilpropano 9,5 °C. Didėjant alkanų santykinei molekulinei masei, didėja jų tankis (žr. 6 pav.), virimo (žr. 2 lentelę) bei lydymosi (žr. 7 pav.) temperatūra.



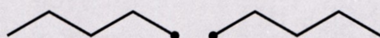
6 pav. Alkanų tankio kitimas

Remdamiesi pateikta grafine medžiaga, nustatykite $C_{11}H_{24}$ apytikrį tankį.

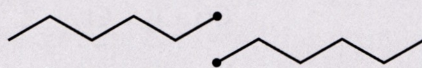


7 pav. Alkanų lydymosi temperatūros priklausomybė nuo C atomų skaičiaus

Iš 7 pav. matyti, kad lyginį C atomų skaičių turinčių alkanų lydymosi temperatūra yra didesnė. Taip yra todėl, kad nelyginį C atomų skaičių turinčių alkanų molekulės silpniau susispaudžia, nes skeletinės grandinės, kurių galuose yra metilo grupės, orientuojasi viena į kitą ir atstumia viena kitą, ir vidutinis atstumas tarp skeletinių grandinių padidėja. Dėl šios priežasties alkanų molekules, turinčias nelyginį C atomų skaičių, veikia silpnesnės tarpmolekulinės sąveikos jėgos ir jų lydymosi temperatūra žemesnė.



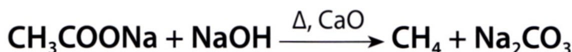
nelyginis C atomų skaičius



lyginis C atomų skaičius

Gavimas. Pramonėje alkanai gaunami iš naftos ir gamtinių dujų. Laboratorijoje metanas gaunamas

1) kaitinant natrio acetatą su kietu natrio hidroksidu (kartu su džiovikliu – negesintomis kalkėmis CaO):



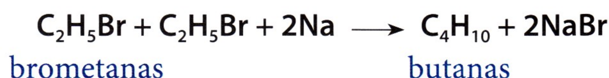
$$CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta,\ CaO} CH_4 + Na_2CO_3$$

2) aliuminio karbidui reaguojant su vandeniu:



$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

3) metano homologai gaunami ***Viùrco siñteze*** iš monohalogenintų angliavandenilių, pavyzdžiui:

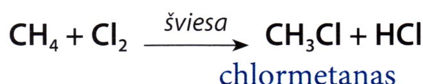


$$C_2H_5Br + C_2H_5Br + 2Na \longrightarrow C_4H_{10} + 2NaBr$$

brometanas — butanas

Cheminės savybės. ***Kadangi alkanuose anglis viengubiesiems kovalentiniams ryšiams sudaryti išnaudoja visus keturis neporinius elektronus, alkanams nebūdingos pri(si)jungimo reakcijos. Jiems būdingos tik eliminavimo ir pakaitų reakcijos*** (žr. 39 psl.).

1. ***Pakaitų̃ reãkcijos.*** Alkanams būdingos reakcijos su halogenais (***halogèninimas***). Pramonėje halogeninimo reakcijos vykdomos 300–400 °C temperatūroje. Jos gali vykti ir kambario temperatūroje, tačiau reikia saulės šviesos arba apšvitinti ultravioletine lempa:

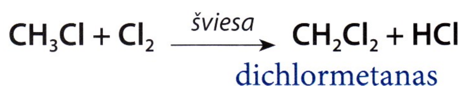


$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\textit{šviesa}} CH_3Cl + HCl$$

chlormetanas

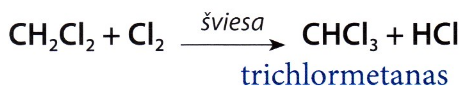
Kai šviesa stipri, dujų mišinys gali sprogti.

Jei yra halogenų perteklius, vandenilio atomai toliau keičiami halogenais:



$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\textit{šviesa}} CH_2Cl_2 + HCl$$

dichlormetanas



$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\textit{šviesa}} CHCl_3 + HCl$$

trichlormetanas



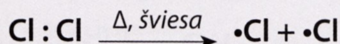
$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\textit{šviesa}} CCl_4 + HCl$$

tetrachlormetanas

Pakaitų reakcijos su bromu vyksta lėčiau. Halogeninimo reakcijoms fluoras nenaudojamas, nes alkanai labai greitai suskyla į galutinius produktus (CF_4 ir HF) ir įvyksta sprogimas. Reakcija su jodu nevyksta. **Paaiškinkite tokių halogeninimo reakcijų vyksmo skirtumus.**

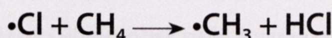
Alkanų reakcijos su halogenais yra sudėtingos. Tai radikalinės grandininės pakaitų reakcijos S_R (žr. 39 psl.: S – pakaitų reakcija, R – radikalinė reakcija). Stipriai apšvietus ar kitaip suteikus išorinę energiją, pirmiausia nutrūksta silp-

nesnis ryšys. Kadangi Cl–Cl ryšio energija (242,6 kJ/mol) mažesnė už C–H ryšio energiją (339 kJ/mol), chloro molekulė suskyla į atomus:



$$Cl:Cl \xrightarrow{\Delta,\ šviesa} \bullet Cl + \bullet Cl$$

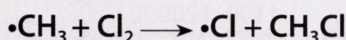
Chloro atomai su vienu nesuporuotu elektronu yra chemiškai aktyvūs. Jiems susidūrus su metano molekule, įvyksta reakcija ir susidaro chemiškai labai aktyvus laisvasis metilo radikalas $\bullet CH_3$:



$$\bullet Cl + CH_4 \longrightarrow \bullet CH_3 + HCl$$

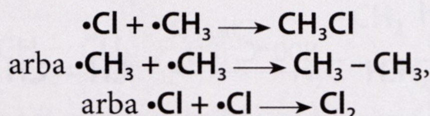
Laisvàsis radikãlas – dalelė, turinti nelyginį skaičių elektronų, taigi ir nepanaudotą valentingumą.

Susidaręs metilo radikalas reaguoja su kita chloro molekule:



$$\bullet CH_3 + Cl_2 \longrightarrow \bullet Cl + CH_3Cl$$

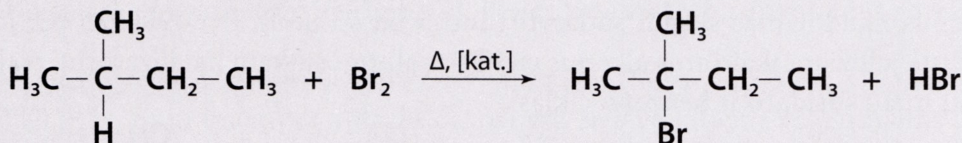
Tokių tarpusavio reakcijų vyksta labai daug, jos sudaro ilgą virsmų grandinę. Tačiau ji gali nutrūkti. Tai įvyksta reaguojant dviem radikalams:



$$\bullet Cl + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3Cl$$
arba $$\bullet CH_3 + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3,$$
arba $$\bullet Cl + \bullet Cl \longrightarrow Cl_2$$

1956 m. rusų mokslininkui N. Semionovui už radikalinių grandininių reakcijų mechanizmo išaiškinimą buvo paskirta Nobelio premija.

Halogeninant didesnės molinės masės alkaną greičiausiai pakeičiami vandenilio atomai, esantys prie tretinio anglies atomo, pavyzdžiui, brominant šakotos sandaros 2-metilbutaną susidaro 2-brom-2-metilbutanas:



Remdamiesi radikaliniu mechanizmu, paaiškinkite tokį reakcijos vyksmą.

2. ***Oksidãcijos reãkcijos.*** Alkanai ore dega. Metano ir oro mišiniai yra sprogūs:



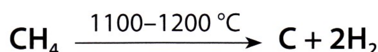
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Įdomu. *Metanas pradeda degti, kai ore jo yra 5–6 % ir šilumos šaltinio temperatūra 650–750 °C. Kai metano koncentracija ore yra nuo 5–6 % iki 14–16 %, metanas dega ir sprogsta, o kai daugiau negu 16 % – dega. Itin sprogus yra oro ir 9,5 % metano mišinys.*

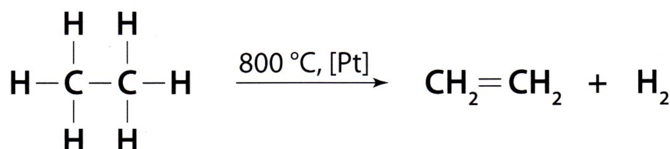
Pramonėje, vykdant katalizinį oksidavimą, iš metano gaunamas metanolis ir metanalis (žr. skyrius „Alkoholiai“, „Aldehidai“). Metano homologai taip pat naudojami pramonėje, pavyzdžiui, iš butano gaunama etano (acto) rūgštis:



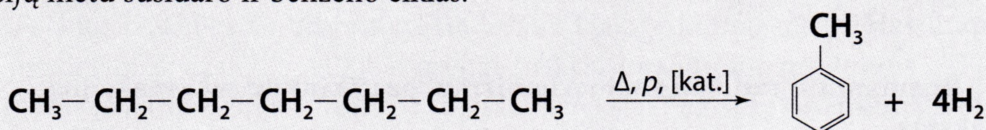
3. ***Pirolĩzės reãkcija*** – tai organinių medžiagų skaidymas aukštoje temperatūroje be oro:



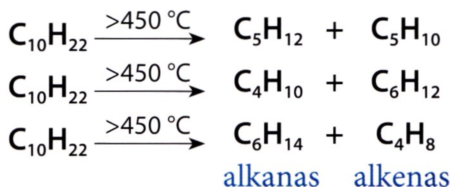
Žemesnėje temperatūroje leidžiant įkaitintus alkanus virš Pt ar Ni katalizatorių vyksta ***dehĩdrinimo*** reakcija:



Terminio arba katalizinio naftos produktų perdirbimo metu gaunamas benzinas, aromatiniai angliavandeniliai ar vandenilis. Vyksta ***rifòrmingo*** reakcijos. Riformingo reakcijose naudojami alkanų ir vandenilio mišiniai (vandenilis naudojamas slėgiui sudaryti (nuo 5 iki 45 *atm*), t = 495–525 °C. Jos vyksta leidžiant įkaitintus alkanus virš Pt ar aliumosilikatų katalizatorių, reakcijų metu susidaro ir benzeno ciklas:

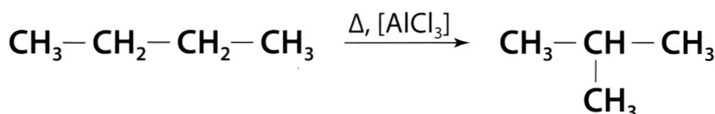


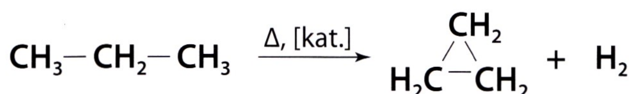
4. ***Krèkingas*** – tai didelės molinės masės alkanų skilimas į mažesnės molinės masės alkanus ir nesočiuosius angliavandenilius (alkenus). Aukštesnėje nei 450 °C temperatūroje vyksta terminis krekingas:



Užrašykite terminio krekingo reakciją sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis.

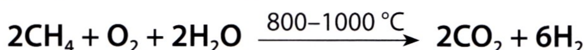
Krekingo metu gali vykti ir ***izomerizãcija*** – pavyzdžiui, katalizinio ***krekingo metu*** susidaro šakotos sandaros angliavandeniliai arba cikliniai angliavandeniliai:



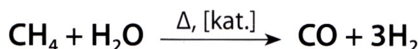


Alkanų įprastinėmis sąlygomis neveikia ne tik oksidatoriai, bet ir rūgštys bei šarmai.

Panaudojimas. Pramonėje metanas yra pagrindinė žaliava vandeniliui gauti. Norint gauti vandenilį, vykdoma metano ***konvèrsija***. Tada metanas 800–1000 °C temperatūroje reaguoja su vandens garais ir deguonimi:

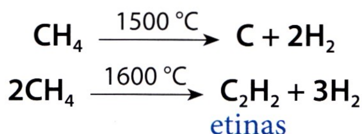


Kartais, kad vyktų konversija, naudojamas katalizatorius ir vandens garai:



CO ir H_2 dujų mišinys (sintezės dujos) yra žaliava kitiems organiniams junginiams gauti.

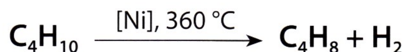
Iš metano gaminamas etinas (acetilenas), suodžiai, halogeniniai junginiai:



Pakaitų reakcijų metu iš metano gaunamas chlormetanas, trichlormetanas (seniau buvo vartojamas medicinoje). Reakcijų lygtis žr. 52 psl.

Metanas, kurio yra gamtinėse dujose, naudojamas kaip kuras.

Dehidrinant metano homologus gaunami nesotieji angliavandeniliai:



$$C_4H_{10} \xrightarrow{[Ni],\ 360\ °C} C_4H_8 + H_2$$



„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Uždavinių sprendimo formulės ir pavyzdžiai

* Prisiminkite, kaip 8 klasėje apibūdintas medžiagos tankis. ***Mẽdžiagos tañkis* apskaičiuojamas dalijant medžiagos masę iš tūrio:**

$$\rho = m / V$$

Tankio matavimo vienetas yra kg/m^3, g/cm^3 arba g/ml. Dujinės būsenos organinių medžiagų molinę masę (**g/mol**) galima apskaičiuoti žinant jų ***tañkį ρ* (g/l)** arba jų ***santykìnį tañkį D*** (bematis dydis) kurių nors dujų atžvilgiu (dažniausiai vandenilio arba oro):

$$M = \rho \cdot 22{,}4\ l/mol$$
$$M = D_{vandenilio} \cdot 2{,}016\ g/mol$$
$$M = D_{oro} \cdot 29\ g/mol$$

1 uždavinys

Angliavandenilio sudėtyje yra 82,8 % anglies. Nustatykite angliavandenilio molekulinę formulę, kai angliavandenilio tankis 2,59 g/l (n. s.).

Sprendimas

I būdas

Apskaičiuojama, kiek vandenilio yra angliavandenilyje:

$$\omega(H) = 100 - 82{,}8 = 17{,}2\ \%$$

Randamas anglies ir vandenilio atomų molinis santykis ir nustatoma empirinė formulė:

$$n(C) : n(H) = \frac{82{,}8\ g}{12\ g/mol} : \frac{17{,}2\ g}{1\ g/mol} = 1\ mol : 2{,}5\ mol = 2 : 5$$

Empirinė formulė C_2H_5.

Apskaičiuojama angliavandenilio molinė masė ir nustatoma molekulinė formulė:

$$M = \rho \cdot 22{,}4\ \text{l/mol} = 2{,}59\ \text{g/l} \cdot 22{,}4\ \text{l/mol} = 58{,}016\ \text{g/mol}$$

$$m = \frac{M}{M_{C_2H_5}} = \frac{58{,}016\ \text{g/mol}}{29\ \text{g/mol}} = 2$$

Taigi, angliavandenilio molekulinė formulė:

$$m \cdot C_2H_5 = 2 \cdot C_2H_5 = C_4H_{10}\ \text{(butanas ar jo izomerai)}$$

II būdas

Apskaičiuojama angliavandenilio molinė masė:

$$M = \rho \cdot 22{,}4\ \text{l/mol} = 2{,}59\ \text{g/l} \cdot 22{,}4\ \text{l/mol} = 58{,}016\ \text{g/mol}$$

Apskaičiuojama, kiek vandenilio yra angliavandenilyje:

$$\omega(\text{H}) = 100 - 82{,}8 = 17{,}2\ \%$$

Apskaičiuojama anglies ir vandenilio masė:

$$m_C = \frac{82{,}8}{100} \cdot 58{,}016\ \text{g/mol} = 48{,}04\ \text{g}$$

$$m_H = \frac{17{,}2}{100} \cdot 58{,}016\ \text{g/mol} = 9{,}98\ \text{g}$$

Randamas anglies ir vandenilio molinis santykis ir nustatoma molekulinė formulė:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{48{,}04\ \text{g}}{12\ \text{g/mol}} : \frac{9{,}98\ \text{g}}{1\ \text{g/mol}} = 4\ \text{mol} : 9{,}98\ \text{mol} = 4 : 10$$

Empirinė formulė C_4H_{10} (butanas ar jo izomerai).

2 uždavinys

Sudeginus 8,6 g organinės medžiagos, gauta 26,4 g anglies(IV) oksido ir 12,6 g vandens. Nustatykite organinės medžiagos molekulinę formulę, kai angliavandenilio tankis oro atžvilgiu 2,966.

Sprendimas

Apskaičiuojama anglies ir vandenilio masė:

44 g CO_2 yra 12 g C

26,4 g CO_2 – m_C g

m_C = 7,2 g

18 g H_2O yra 21 g H_2

12,6 g H_2O – m_H g

m_H = 1,4 g

Palyginama sudeginto angliavandenilio masės ir degimo produktuose esančių anglies ir vandenilio masių suma:

$$m_C + m_H = 7{,}2\ \text{g} + 1{,}4\ \text{g} = 8{,}6\ \text{g}$$

Išvada: organinė medžiaga yra angliavandenilis.

Randamas anglies ir vandenilio atomų molinis santykis ir nustatoma empirinė formulė:

$$n(\mathrm{C}) : n(\mathrm{H}) = \frac{7{,}2\ \mathrm{g}}{12\ \mathrm{g/mol}} : \frac{1{,}4\ \mathrm{g}}{1\ \mathrm{g/mol}} = 1\ \mathrm{mol} : 2{,}33\ \mathrm{mol} = 3 : 7$$

Empirinė formulė C_3H_7.

Apskaičiuojama junginio molinė masė ir nustatoma molekulinė formulė:

$$M = D_{\mathrm{oro}} \cdot 29\ \mathrm{g/mol} = 2{,}966 \cdot 29 = 86{,}01\ \mathrm{g/mol}$$

$$m = \frac{M}{M_{\mathrm{C_3H_7}}} = \frac{86{,}01\ \mathrm{g/mol}}{43\ \mathrm{g/mol}} = 2$$

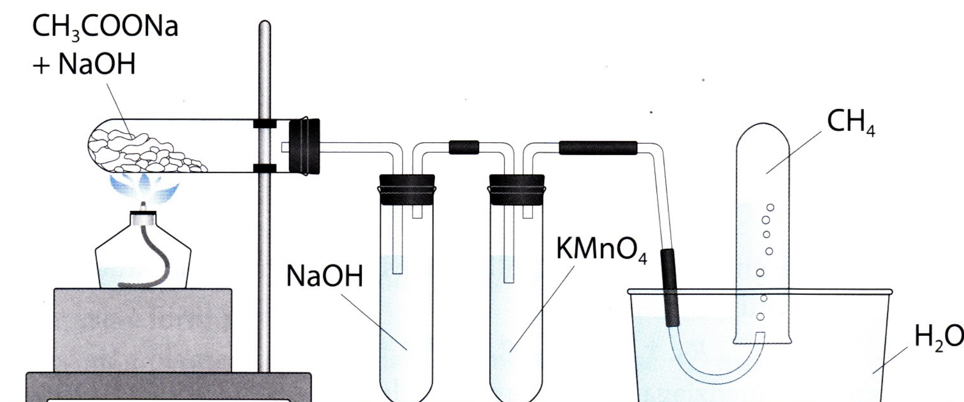
Taigi, molekulinė formulė:

$$m \cdot \mathrm{C_3H_7} = 2 \cdot \mathrm{C_3H_7} = \mathrm{C_6H_{14}}\ \text{(heksanas ar jo izomerai)}.$$

Laboratorinis darbas

Metano gavimas laboratorijoje. Sumontuokite įtaisą pagal pateiktą schemą. Ant popieriaus lapo sumaišykite ~1 g natrio acetato CH_3COONa ir ~2 g natrio šarmo NaOH. Mišinį suberkite į mėgintuvėlį ir užkimškite kamščiu su dujų išleidžiamuoju vamzdeliu. Mėgintuvėlį su mišiniu kaitinkite spiritine lempute. Reakcijos metu išsiskiriančias dujas reikia surinkti į mėgintuvėlį išstumiant vandenį. Kaitinant mišinį išsiskiria dujų: anglies(IV) oksido ir nesočiųjų angliavandenilių. Priemaišinėms dujoms pašalinti naudokite mėgintuvėlius su natrio šarmo ir kalio permanganato tirpalais. Mėgintuvėlį su surinktomis dujomis, jo neištraukdami iš vandens, užkimškite kamščiu. Jei norite pamatyti, kaip dega surinktos dujos, uždekite degtuką ir prikiškite prie atkimšto surinktų dujų mėgintuvėlio. Metanas dega žydra liepsna.

Kuriam tikslui bandyme buvo naudoti mėgintuvėliai su natrio šarmo ir kalio permanganato tirpalais? Parašykite bandymo reakcijų lygtis.

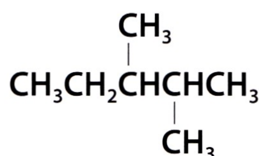


Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

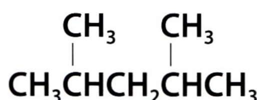
1. Paaiškinkite, kodėl pentanas ir jo izomerai 2-metilbutanas ir 2,2-dimetilpropanas verda esant skirtingai temperatūrai.

2. Pavadinkite junginius pagal IUPAC nomenklatūrą.

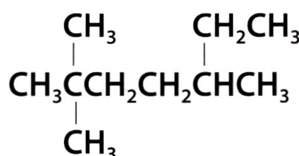
a)



b)

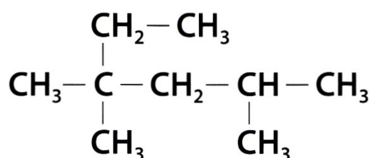


c)



3. Parašykite šių junginių sutrumpintas struktūrines formules:
   a) 2,2,3-trimetilpentano;
   b) 3-etil-3,4-dimetilheptano;
   c) 2-metil-5-izopropiloktano.

4. Kuris šio junginio pavadinimas pagal IUPAC nomenklatūrą yra teisingas?

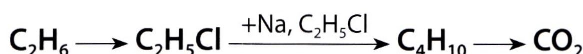


A 3,3,5-trimetilheksanas
B 2,4-dimetil-2-etilpentanas
C 2-etil-2,4-dimetilpentanas
D 2,4,4-trimetilheksanas

5. Kurios eilutės junginiai yra tos pačios homologinės eilės?

A	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2
B	$Br-CH_2-CH_2-CH_3$	$Br-CH_2-CH(Br)-CH_3$	$Br-CH_2-CH(Br)-CH_2-Br$
C	$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$
D	CH_3F	CH_3Br	CH_3Cl

6. Užrašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:



$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5Cl \xrightarrow{+Na,\ C_2H_5Cl} C_4H_{10} \longrightarrow CO_2$$

7. Apskaičiuokite metano homologo molinę masę, jei 5,6 l (n. s.) dujų masė yra 18 g. Parašykite gauto homologo izomerus ir juos pavadinkite.

8. Apskaičiuokite, kiek kartų propanas lengvesnis arba sunkesnis už orą. Kokia yra 1 l propano masė normaliosiomis sąlygomis?

9. Kiek kubinių metrų anglies(IV) oksido (n. s.) susidarys sudeginus a) 3 m^3 propano; b) 3 kg propano?

10. Angliavandenilyje yra 84,21 % anglies. Junginio garų santykinis tankis oro atžvilgiu yra 3,93. Nustatykite angliavandenilio molekulinę formulę, parašykite junginio nešakotos grandinės sutrumpintą struktūrinę formulę ir pavadinimą.

11. Sudeginus 0,72 g angliavandenilio, susidarė 0,05 mol anglies(IV) oksido ir 1,08 g vandens. Nustatykite šio angliavandenilio molekulinę formulę ir parašykite pavadinimą, jei žinoma, kad jo garų santykinis tankis oro atžvilgiu yra 2,49.

CIKLOALKANAI

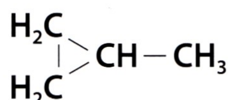
***Cikloalkãnai* – tai ciklinės struktūros sotieji angliavandeniliai. Jų bendroji formulė C_nH_{2n}.**

Paplitimas gamtoje. Dažniausiai cikloalkanų randama įvairių rūšių naftoje, todėl jie dar vadinami ***naftènais***. Penkianariai ir šešianariai cikloalkanai pirmą kartą buvo gauti iš naftos. Jų savybes ištyrė rusų mokslininkas V. Markovnikovas.

Fizikinės savybės. Ciklopropanas ir ciklobutanas yra dujos (n. s.), o ciklopentanas ir cikloheksanas – skysčiai. Cikloalkanai netirpūs vandenyje.

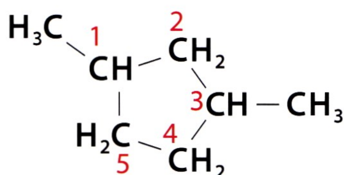
Nomenklatūra. Cikloalkanų pavadinime šalia atitinkamo alkano pavadinimo rašoma ***ciklo-***. Pagrindinė C atomų grandinė yra ta, kurioje yra ciklas, o C atomai numeruojami taip, kad pakaitai turėtų mažiausius skaičius. Jeigu šoninės grandinės C atomų skaičius yra didesnis už ciklo C atomų skaičių, pagrindine C atomų grandine tampa šoninė ciklo grandinė, pavyzdžiui, 1-ciklopropilbutanas, bet ne butilciklopropanas.

1) Kai ciklą sudarančioje C atomų grandinėje yra tik vienas pakaitas, ciklo C atomas nenumeruojamas, pavyzdžiui:



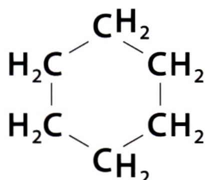
Teisingas pavadinimas – metilciklopropanas
(neteisingas pavadinimas – 1-metilciklopropanas).

2) Kai yra keli pakaitai, C atomų numerių suma turi būti mažiausia, pavyzdžiui:

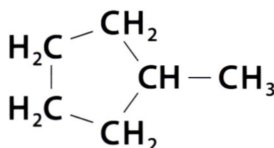


Teisingas pavadinimas – 1,3-dimetilciklopentanas
(neteisingas pavadinimas – 1,4-dimetilciklopentanas).

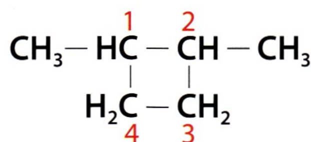
Izomerija. Cikloalkanų izomerai skiriasi ciklo dydžiu ir šoninėmis grandinėmis, pavyzdžiui, ciklinio angliavandenilio C_6H_{12} gali būti tokie cikliniai izomerai (pavaizduoti ne visi izomerai):



cikloheksanas

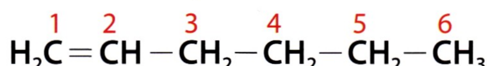


metilciklopentanas



1,2-dimetilciklobutanas

Cikloalkanams būdinga ir ***tarpklãsinė izomèrija***. Cikloalkanų izomerai yra junginiai su vienu dvigubuoju ryšiu (alkenai), pavyzdžiui, metilciklopentano ir cikloheksano tarpklasinis izomeras yra 1-heksenas:

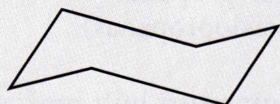


Cikloalkanai, turintys 3 arba 4 anglies atomų ciklą, yra nestabilūs. Tokių cikloalkanų valentinis kampas yra mažesnis negu 109°28′. Tai aiškinama taip: kai cikle yra daugiau nei 4 anglies atomai, jie išsidėsto ne vienoje plokštumoje.

Cikloalkanams būdinga geometrinė *cis-* ir *trans-* izomerija, pavyzdžiui, cikloheksano ir 1,2-dimetilciklopropano izomerai yra tokie:

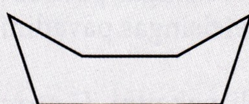
trans-cikloheksanas

kėdė

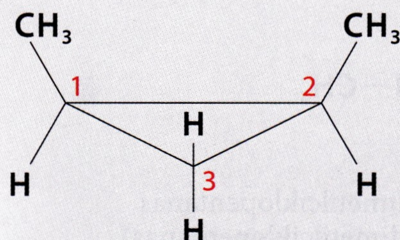


cis-cikloheksanas

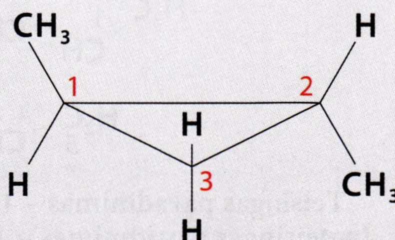
vonia



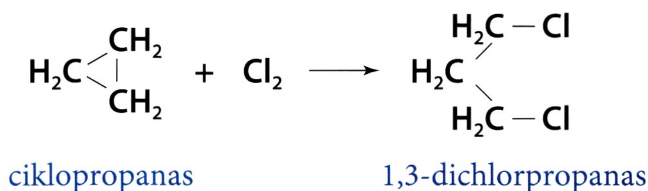
cis-1,2-dimetilciklopropanas



trans-1,2-dimetilciklopropanas

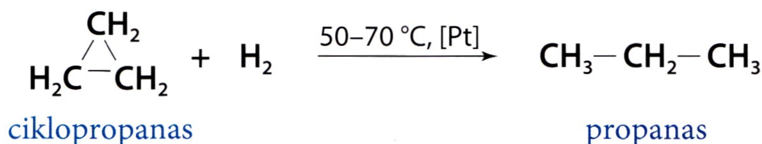


Cheminės savybės. Cikloalkanuose nėra dvigubųjų ryšių, tačiau jie gali dalyvauti pri(si)jungimo reakcijose, nes ryšiai cikle tarp anglies atomų gali nutrūkti. Cikloalkanų savybės priklauso nuo C atomų skaičiaus cikle. Cikloalkanus priimta skirstyti į mažų ciklų (3–4 C atomų), vidutinių ciklų (5–7) ir didelių ciklų (8 ir daugiau) junginius. Mažų ciklų junginių cheminės savybės smarkiai skiriasi nuo kitų cikloalkanų savybių. Ciklopropanas C_3H_6 ir ciklobutanas C_4H_8 lengvai dalyvauja reakcijose, kuriose suardomi ryšiai cikle, pavyzdžiui, alkanai su chloru reaguoja tik pakaitinti arba saulės šviesoje, o ciklopropanas pri(si)jungia chlorą nekaitinant ir nesant saulės šviesos:

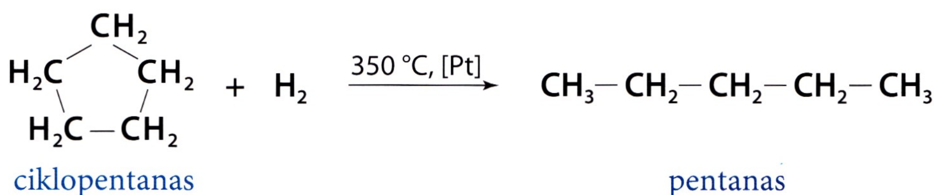


ciklopropanas 1,3-dichlorpropanas

Mažų ciklų junginiai pri(si)jungimo reakcijose dalyvauja lengviau nei didelių ciklų junginiai, pavyzdžiui, įvairių cikloalkanų hidrinimo reakcija vyksta, kai temperatūra skirtinga:

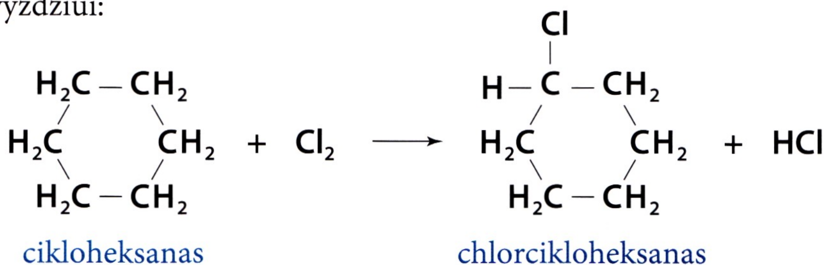


ciklopropanas propanas



ciklopentanas pentanas

Didesnių ciklų junginiams būdingos pakaitų reakcijos. Tuo jie primena alkanus, pavyzdžiui:



cikloheksanas chlorcikloheksanas

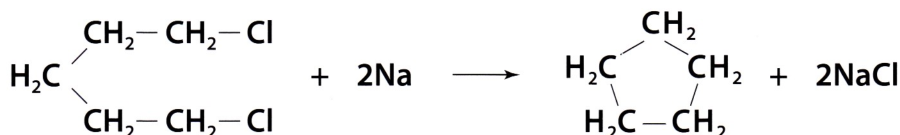
Kuo mažesnis ciklas, tuo cikloalkanas aktyviau dalyvauja *pri(si)jungìmo reãkcijose*, o kuo ciklas didesnis, tuo būdingesnės *pakaitų̃ reãkcijos*.

Mažų ciklų junginių degimo reakcijose išsiskiria daugiau energijos nei degant kitiems angliavandeniliams (3 lentelė). Kai mišinyje yra keli mažų ciklų junginiai, jų degimo šiluma yra labai didelė. Todėl mokslininkai, norėdami sukurti efektyvų kurą, siūlo junginius su trinariu ciklu.

3 lentelė. Angliavandenilių degimo šiluma

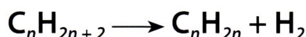
Angliavandenilio pavadinimas	Degimo šiluma, MJ/kg
Ciklopropanas	50
Ciklobutanas	49
Ciklopentanas	47,4
Cikloheksanas	47
Heksanas	48

Gavimas. Ciklopentanas ir cikloheksanas bei jų junginiai išskiriami iš naftos. Tačiau cikloalkanus galima sintetinti ir iš sočiųjų angliavandenilių dihalogenintų junginių:



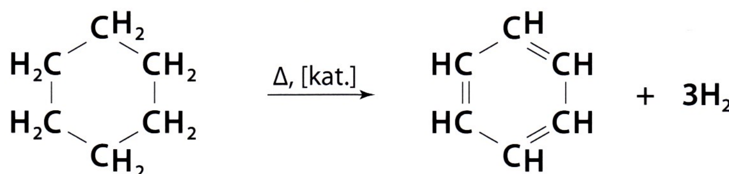
Ši reakcija vadinama ***Viùrco siñteze***.

Cikloalkanus galima gauti ir iš alkanų dehidrinant:



$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2$$

Naudojimas. Cikliniai junginiai (sintetiniai ir gamtiniai, įeinantys į eterinių aliejų sudėtį) plačiai naudojami parfumerijos pramonėje. Kai kurie cikliniai junginiai yra fiziologiškai aktyvūs, todėl, pavyzdžiui, ciklopropanas, naudojamas narkozei. Iš kitų cikloalkanų galima gauti ***aromãtinius angliavandeniliùs***, pavyzdžiui, iš cikloheksano – benzeną:



„Organinė chemija“ ir „Chem 3D“

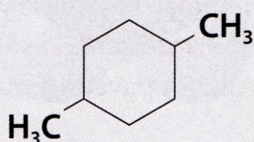
Chemija 2000

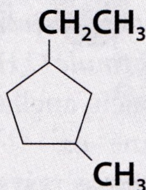
Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

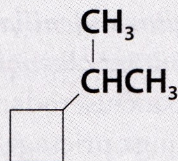
1. Parašykite kitas (neparašytas) cikloheksano ciklinių izomerų sutrumpintas struktūrines formules ir pavadinimus (žr. 62 psl.).

Ar yra geometrinių izomerų?

2. Pavadinkite šiuos junginius pagal IUPAC nomenklatūrą. Norėdami užrašyti pavadinimus, prisiminkite žymėjimą, pateiktą 61 psl.







3. Parašykite šių junginių sutrumpintas struktūrines formules:
   a) ciklooktano;
   b) 1,1-dimetilciklopentano;
   c) 1,2,3,4-tetrametilciklobutano;
   d) 4-etil-1,1-dimetilcikloheksano.

4. Apskaičiuokite oro (n. s.) tūrį, sunaudojamą, kad degtų mišinys, sudarytas iš 6 l metano ir 6 l ciklobutano.

5. Apskaičiuokite, kokią masę 1,3-dibromciklopropano galima gauti brominant 84 g ciklopropano, jei reakcijos išeiga 85 %.

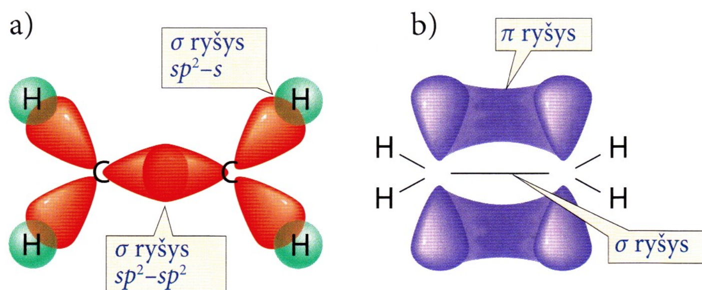
6. Cikloalkane anglies yra 85,71 %, jo garų santykinis tankis oro atžvilgiu 1,931. Nustatykite cikloalkano molekulinę formulę.

NESOTIEJI ANGLIAVANDENILIAI

5.1. Alkenai

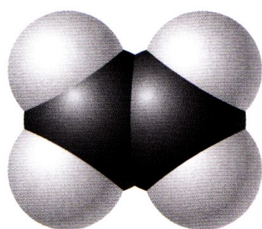
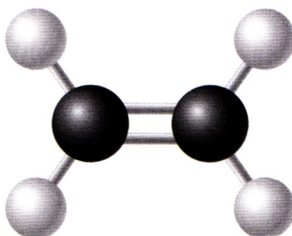
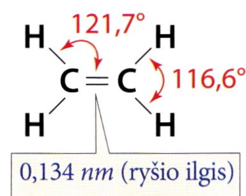
Angliavandeniliai, kurių molekulėse tarp C atomų yra vienas dvigubasis ryšys, vadinami alkènais. Jų bendroji formulė C_nH_{2n}. Bendrojoje formulėje ***n*** – sveikasis skaičius, rodantis C atomų skaičių angliavandenilyje. Alkenų pavadinimuose būdinga priesaga yra ***-en-***, o galūnė ***-as***.

Eksperimentais įrodyta, kad vienas ryšys nutrūksta palyginti lengvai, o kitas yra stipresnis. Eteno molekulėje hibridizuojasi C atomo antrojo energijos lygmens viena 2*s* ir dvi 2*p* elektronų orbitalės – vyksta sp^2 hibridizacija (žr. 25 psl.). Kiekvienas C atomas turi po tris hibridines elektronų orbitales ir po vieną nehibridinę 2*p* orbitalę. Dvi hibridinės orbitalės susikloja, ir tarp C atomų atsiranda σ ryšys (8 a pav.). Kitos dvi kiekvieno C atomo orbitalės susikloja toje pačioje plokštumoje su keturiomis vandenilio atomų 1*s* elektronų orbitalėmis ir sudaro keturis σ ryšius. Dvi nehibridinės C atomų 2*p* orbitalės susikloja plokštumoje, statmenoje σ C–C ryšių plokštumai. Tarp C atomų susidaro vienas π ryšys (8 b pav.). Vadinasi, eteno molekulėje tarp C atomų yra vienas σ ir vienas π ryšys. Vykstant reakcijoms, silpnesnis π ryšys lengvai trūksta. Iš viso eteno molekulėje yra vienas π ir 5 σ ryšiai.

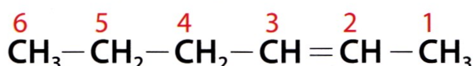


8 pav. a) σ ryšys, susidarantis, kai susikloja hibridinės sp^2–sp^2 ir sp^2–s orbitalės; b) π ryšys, susidarantis, kai susikloja *p*–*p* orbitalės.

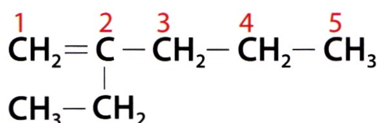
Eteno molekulės vaizdavimas

tūrinis modelis	rutulinis strypinis modelis	nesutrumpinta struktūrinė formulė
		

Nomenklatūra. Parenkama pagrindinė (ilgiausia) C atomų grandinė, kurioje turi būti dvigubasis ryšys, pavyzdžiui, junginio



teisingas pavadinimas pagal IUPAC nomenklatūrą yra 2-heksenas. Neteisingas pavadinimas – 4-heksenas (pagrindinėje grandinėje C atomai numeruojami taip, kad skaičius būtų mažiausias). Kai grandinėje yra pakaitas, pavyzdžiui:



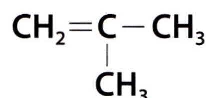
tai ilgiausioje C atomų grandinėje, kurioje yra dvigubasis ryšys, yra ne 6, o 5 C atomai. Todėl teisingas junginio pavadinimas – 2-etil-1-pentenas.

Izomerija. Panagrinėkite alkeno, kurio formulė C_4H_8, izomeriją. Jam būdinga

1) anglies grandinės (skeleto) izomerija:

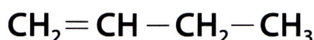


1-butenas

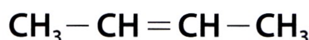


2-metilpropenas
(kai trys C atomai, nebūtina nurodyti dvigubojo ryšio vietos)

2) dvigubojo ryšio padėties izomerija:

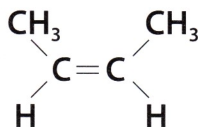


1-butenas

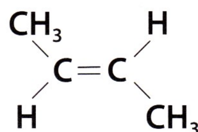


2-butenas

3) geometrinė (*cis*- ir *trans*-) izomerija:



cis-2-butenas, arba *Z*-2-butenas
$t_{lyd.}$ = −138,9 °C; $t_{vir.}$ = +3,7 °C



trans-2-butenas, arba *E*-2-butenas
$t_{lyd.}$ = −105,5 °C; $t_{vir.}$ = +0,9 °C

4) tarpklasinė izomerija: angliavandenilio C_4H_8 formulė tinka tiek butenui, tiek ciklobutanui, tiek ir metilciklopropanui.

Paplitimas gamtoje. Gamtoje alkenų aptinkama retai. Jų yra vabzdžių, pavyzdžiui, bičių, musių, feromonuose*.

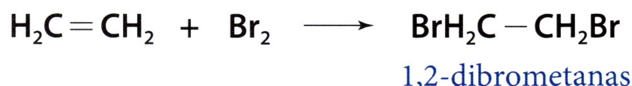
* ***Feromònas*** – gyvūnų bendravimo medžiaga.

Fizikinės savybės. Alkenai netirpsta vandenyje, yra lengvesni už vandenį, jiems būdingas specifinis aštrus kvapas, pavyzdžiui, etenas – bespalvės, lengvesnės už orą, blogai tirpstančios vandenyje dujos; propenas ir butenas – sunkesnės už orą dujos. Alkenai nuo penteno (C_5H_{10}) iki oktadeceno ($C_{18}H_{36}$) yra skysti, nuo $C_{19}H_{38}$ – jau kieti.

Cheminės savybės. Kadangi alkenai turi π ryšį, jie yra reaktingesni nei alkanai. Alkenams būdingos pri(si)jungimo, oksidacijos ir polimerizacijos reakcijos.

1. ***Pri(si)jungìmo reãkcijos.*** Toliau pateikiami įvairių pri(si)jungimo reakcijų pavyzdžiai.

Alkenai reaguoja su halogenais:



$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrH_2C{-}CH_2Br$$

1,2-dibrometanas

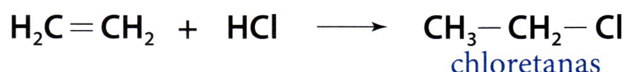
Tai alkènų kokýbinė reãkcija: ruda bromo vandens spalva blunka.

Alkenai pri(si)jungia vandenilio halogenidus:



$$H_2C{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Br$$

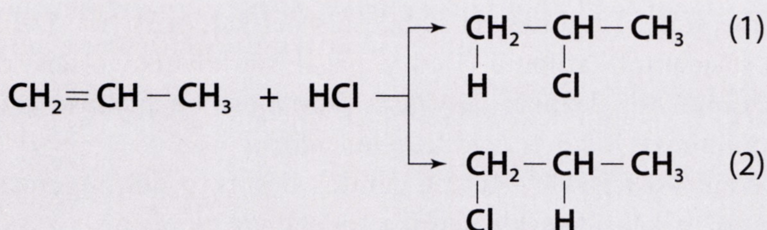
brometanas



$$H_2C{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl$$

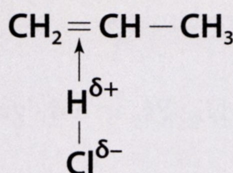
chloretanas

Kai alkenų sudėtyje yra 3 ir daugiau C atomų, vandenilio halogenidų prijungimas gali vykti dvejopai, pavyzdžiui:

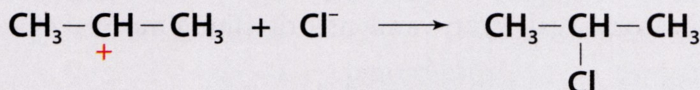


Rusų mokslininkas V. Markovnikovas eksperimentais įrodė, kad vandenilio halogenidų pri(si)jungimo reakcija su propenu yra 1-oji reakcija, t. y. susidaro 2-chlorpropanas. Todėl nesočiųjų angliavandenilių vandenilio halogenidų prisijungimo reakcijoms taikytina Markovnikovo taisyklė: ***labiau hidrintas C atomas prisijungia vandenilio atomą, o ne toks hidrintas – halogeno atomą.***

Vandenilio halogenidų prisijungimo reakcija yra tipinė Ad_E reakcija (prisiminkite: Ad – pri(si)jungimo reakcija; E – elektrofilinė reakcija). Išnagrinėkite anksčiau pateiktos reakcijos mechanizmą. Kadangi dvigubojo ryšio vietoje padidėjęs elektronų tankis, prie jo jungiasi teigiamąjį krūvį turinčios dalelės. Todėl polinė vandenilio bromido molekulė į dvigubąjį ryšį orientuojasi teigiamąjį krūvį turinčiu vandenilio atomu:



Vėliau vandenilis sudaro ryšį su vienu C atomu. Tada kitas C atomas įgyja sąlyginį teigiamąjį krūvį. Susidaro teigiamąjį krūvį turinti dalelė – ***karbokatijònas***. Prie karbokatijono jungiasi chlorido anijonas:



Palyginkite du karbokatijonus, (I) ir (II), kurie gali susidaryti jungiantis protonui H^+ prie dvigubojo ryšio:



Katijone (I) teigiamąjį krūvį turintis C atomas iš abiejų pusių yra apsuptas CH_3– grupių. Įkrautas C atomas, pritraukdamas šių grupių elektronų tankį, iš dalies kompensuoja savo teigiamąjį krūvį. Katijonas (II) turi tik vieną

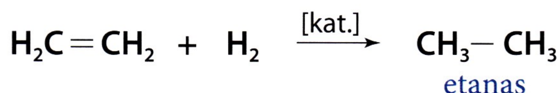
CH_3– grupę, todėl katijonas (I) stabilesnis nei katijonas (II). Dėl to reakcija vyksta susidarant katijonui (I), t. y. pagal Markovnikovo taisyklę. Joninis pri(si)jungimas Ad_E dažniausiai vyksta poliniuose tirpikliuose, o radikalinis Ad_R – nepoliniuose ir kai yra radikalų iniciatorių.

Markovnikovo taisyklė – tai ne gamtos dėsnis, o dėsningumas. Žinoma daug pavyzdžių, kai ši taisyklė netinka, todėl ji yra empirinė.



V. Markovnikovas (1837–1904) – rusų mokslininkas, dirbęs teorinės organinės chemijos ir sintezės srityse. 1862–1867 m. jis tyrė alkoholių ir riebiųjų rūgščių izomeriją. 1869 m. suformulavo taisyklę, ji pavadinta jo vardu. Nuo 1880 m. tyrė naftą ir sukūrė atskirą chemijos šaką – naftochemiją. 1883 m. atrado naują organinių junginių klasę – naftenùs, t. y. naftos cikloalkanų (ciklopentano ir cikloheksano) darinius. Pirmasis ištyrė naftenų perėjimą į aromatinius angliavandenilius.

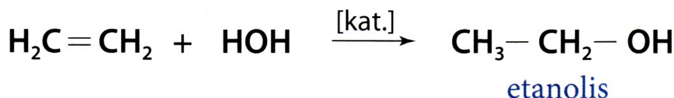
Alkenai, kai katalizatorius Ni, Pt ar Pd, gali pri(si)jungti vandenilį. Tai ***hìdrinimo reãkcijos***:



$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{[kat.]} CH_3{-}CH_3$$

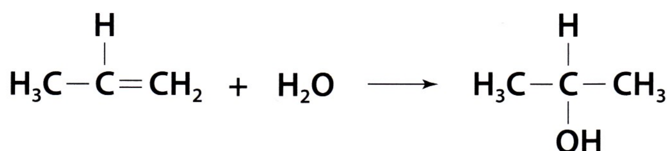
etanas

Kai naudojamos praskiestos sieros H_2SO_4 arba ortofosforo H_3PO_4 rūgštys, arba kiti katalizatoriai, gali vykti vandens pri(si)jungimo reakcija (***hidratãcijos reãkcija***):



$$H_2C{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{[kat.]} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

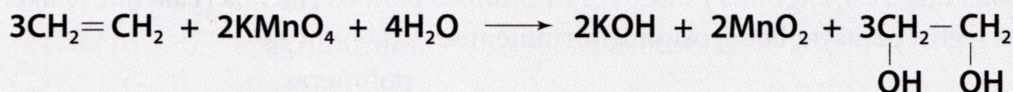
etanolis



$$H_3C{-}CH{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow H_3C{-}CH(OH){-}CH_3$$

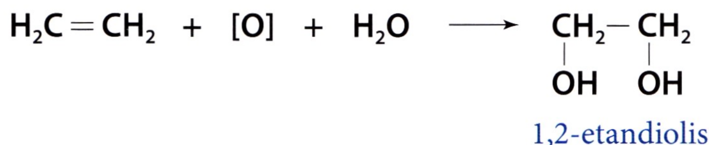
2-propanolis (antrinis alkoholis)

2. ***Oksidãcijos reãkcijos.*** Viena iš alkenų ***kokýbinių reãkcijų*** yra reakcija ***su kalio permanganato vandeniniu tirpalu***:



$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 2KOH + 2MnO_2 + 3CH_2(OH){-}CH_2(OH)$$

Reakcijos schema:

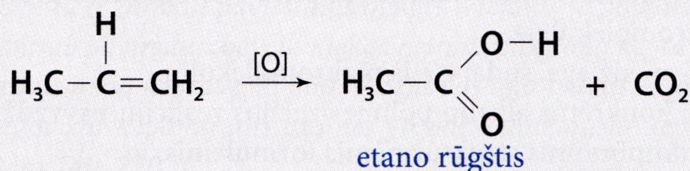


$$H_2C{=}CH_2 + [O] + H_2O \longrightarrow CH_2(OH){-}CH_2(OH)$$

1,2-etandiolis

Violetinė tirpalo spalva blunka.

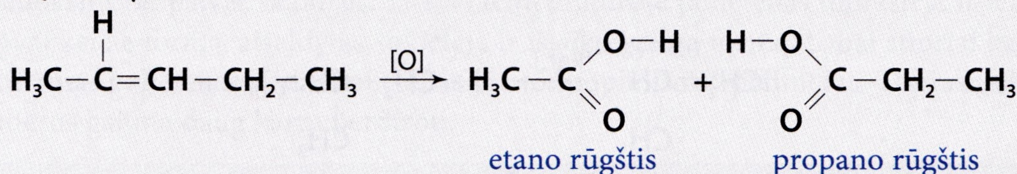
Kokybinės reakcijos produktai gali būti įvairūs, kai alkenai turi daugiau kaip du C atomus, pavyzdžiui, kai dvigubasis ryšys yra C atomų grandinės gale, vienas iš reakcijos produktų yra anglies dioksidas, o kitas – karboksirūgštis. Reakcija vyksta griežtomis oksidacijos reakcijos sąlygomis, kai yra (H_2SO_4 + $KMnO_4$) arba (H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$) mišinys:



$$H_3C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{[O]} H_3C{-}COOH + CO_2$$

etano rūgštis

Kai dvigubasis ryšys yra C atomų grandinės viduje, susidaro karboksirūgščių mišinys:



$$H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{[O]} H_3C{-}COOH + HOOC{-}CH_2{-}CH_3$$

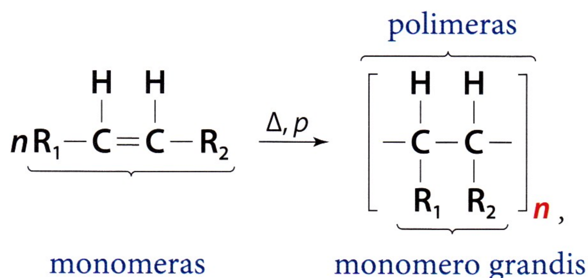
etano rūgštis propano rūgštis

Etenas ir jo dujiniai homologai su oru sudaro sprogius mišinius. Alkenų galutiniai degimo reakcijos produktai yra anglies(IV) ir vandenilio oksidai:



$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

3. ***Polimerizãcijos reãkcijos.*** Kadangi alkenų molekulėse yra dvigubasis ryšys, tai slėgiui ir temperatūrai veikiant galima silpnesnį π ryšį nutraukti. ***Vienodų molekulių susijungimas į didesnes vadinamas polimerizãcijos reãkcija.*** Reakcijos lygtis, užrašyta bendrosiomis formulėmis:



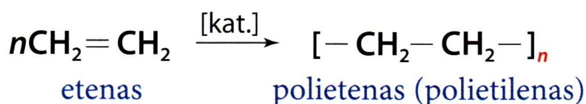
n – polimerizacijos laipsnis, R_1 ir R_2 – skirtingi angliavandenilių pakaitai (gali būti ir vienodi).

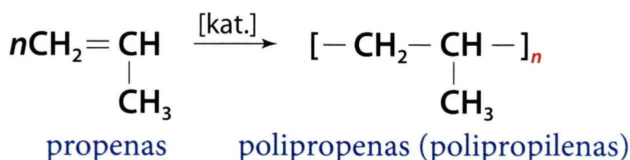
Monomèras – tai junginys, kurio molekulė gali sudaryti polimero sandaros grandį.

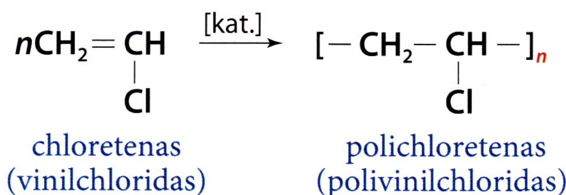
Monomèro grandìs – polimero makromolekulės dalis, susidariusi iš vienos monomero molekulės. ***Polimerizãcijos láipsnis*** – monomero grandžių skaičius polimero makromolekulėje.

Polimèras – medžiaga, sudaryta iš makromolekulių.

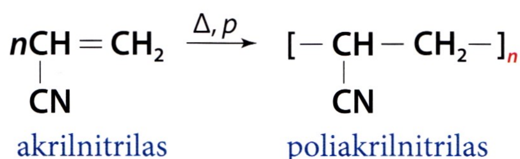
Čia pateikti konkretūs alkenų polimerizacijos reakcijų pavyzdžiai. Reakcijos užrašytos sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis.





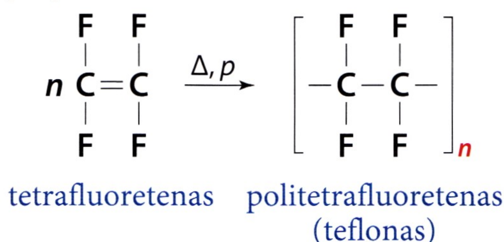


Polimerizacijos laipsnis *n* gali būti nuo 300 iki 500 000.



Akrilnitrilas gaunamas iš etino (žr. 90 psl.).

Teflono polimerizacijos reakcijos, užrašytos nesutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis, pavyzdys:



Įdomu. *Teflònas plačiai naudojamas masinėje gamyboje įvairių prietaisų, įrengimų, virtuvės indų ir įrankių paviršiams dengti. Viena iš jo populiarumo priežasčių – prie tefloninio paviršiaus beveik niekas nelimpa. Teflono keptuvių gamintojai perspėja: įkaitinus tokią keptuvę iki 360 °C teflonas ima lydytis ir jo garai gali būti pavojingi. Tačiau kai kepama ant dujinės viryklės, didžiausia keptuvės įkaitimo temperatūra tėra 240–270 °C.*

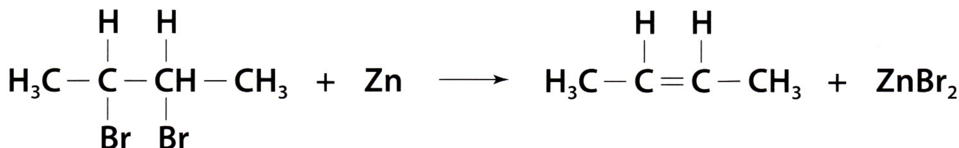
Polietènas (polietilenas) daug lengvesnis už vandenį, elastingas, plonas jo sluoksnis bespalvis, skaidrus. 110 °C temperatūroje polietenas minkštėja ir lengvai keičia formą, atšaldytas sukietėja ir išlaiko įgautą formą. Labai stipriai kaitinamas polietenas skyla. Polietenas yra termoplastinis* polimeras. Tokius polimerus galima daug kartų perdirbti.

* Kūnų savybė įkaitus keisti formą ir atšaldžius išlaikyti ją vadinama ***termoplastiškumù***.

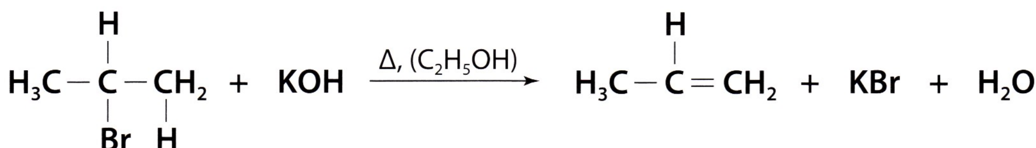
Polipropènas mechaniškai ir termiškai atsparesnis už polieteną. Polipropenui ir polietenui būdingos sočiųjų angliavandenilių savybės, įprastinėmis sąlygomis šie polimerai nereaguoja nei su sieros rūgštimi, nei su šarmais.

Gavimas

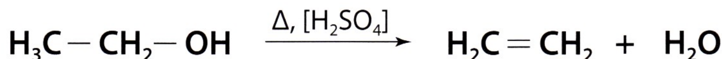
1. ***Dehalogèninimas*** veikiant Mg ar Zn dihalogenintus alkanus, kuriuose halogenai yra prie gretimų C atomų:



2. Veikiant monohalogenintus alkanus alkoholiniu kalio šarmo tirpalu:

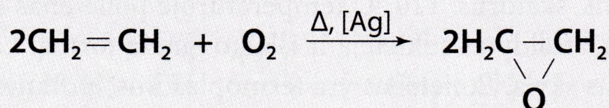


3. ***Alkohòlių dehidratãcijos reãkcijos*** kaitinant ir naudojant kaip katalizatorius koncentruotas sieros ar fosforo rūgštis:



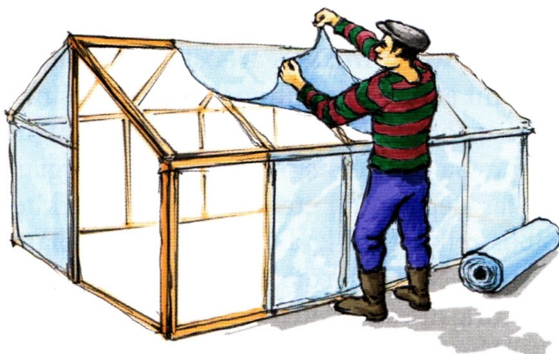
Naudojimas. Dujinis etènas pagreitina vaisių ir daržovių nokimą, jis yra žaliava aukšto oktaninio skaičiaus kurui, plastikui, etanoliui, eteno oksidui, 1,2-etandioliui, halogeniniams dariniams (jie naudojami kaip tirpikliai) gaminti.

Pramonėje dažnai naudojamas eteno dalinės oksidacijos produktas oksiranas (eteno oksidas):



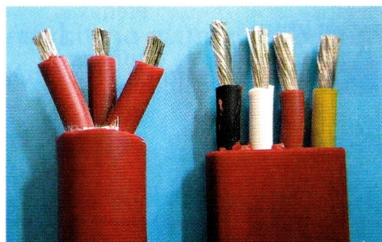
Jis naudojamas įvairių organinių junginių sintezei, etanalio, sintetinių ploviklių, lakų, sintetinių kaučiukų, kosmetikos priemonių gamybai.

Polimerizuojant eteną ir propeną gaunami polietenas (polietilenas) ir polipropenas (polipropilenas), o iš jų gaminama plastikinės talpos laikyti cheminiams reagentams, pakavimo medžiagos, plėvelės šiltnamiams, mašinų detalės. Polietenas ir polipropenas netirpsta tirpikliuose, todėl jų neįmanoma suklijuoti klijais. Jie suklijuojami tik lydant.

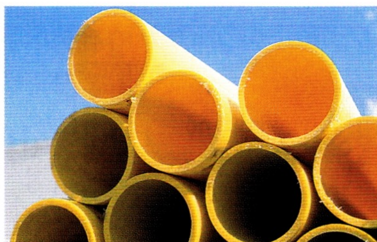


Įdomu. *Pagal gamybos būdą polietenas (polietilenas) būna aukšto, vidutinio ir žemo slėgio (**prisiminkite: etenas yra dujos**). Aukšto slėgio polietenas gaunamas, kai slėgis 1300–2500 atm, polimero molekulės šakotos, o paties polimero, minkščiausio iš visų jo rūšių, tankis 0,918–0,930 g/cm³; vidutinio slėgio – slėgis 40 atm, kiečiausias, tankis 0,960–0,968 g/cm³; žemo slėgio – slėgis 10 atm, molekulės lygios, tankis 0,950–0,960 g/cm³, todėl dažnai vadinamas didelio tankio polietenu. Polietenas kambario temperatūroje atsparus koncentruotoms rūgštims ir šarmams.*

Polivinilchlorìdas – tai pigus polimeras, naudojamas įvairioms talpoms, plėvelėms, linoleumui, viniliniams tapetams gaminti.



laidų izoliavimas



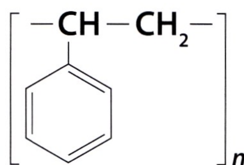
plastikiniai vamzdžiai

Iš poliakrilnitrìlo gaminami sintetiniai pluoštai (nitrònas).

Polistirènas yra trapus ir tirpus daugelyje organinių tirpiklių, todėl naudojamas garsajuosčių ir kompaktinių diskų dėžutėms bei tušinukų korpusams gaminti.



kompaktinis diskas



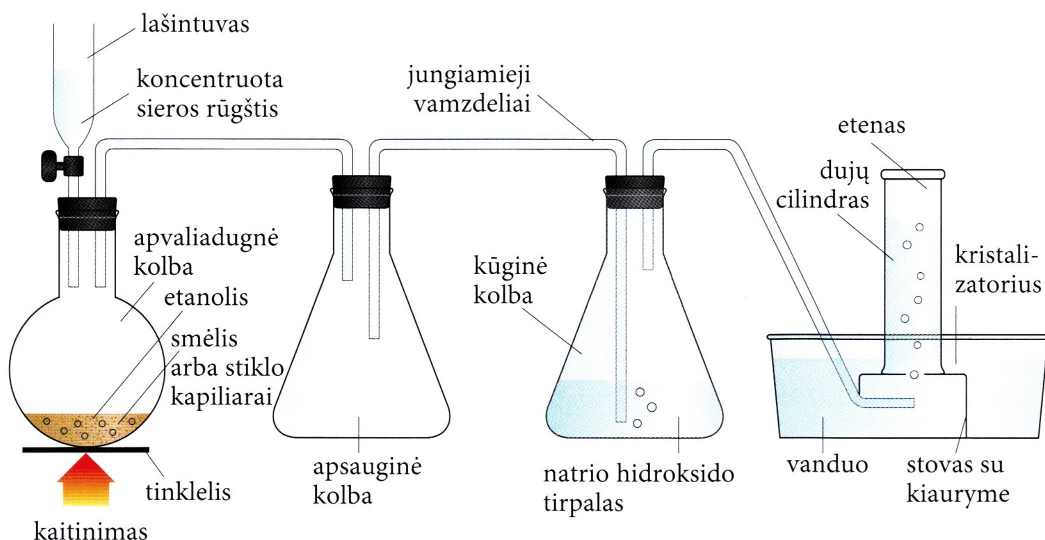
polistirenas

Kadangi politetrafluoretènas chemiškai inertinis ir nedegus, iš jo gaminami cheminės pramonės įrengimai, chirurginiai protezai ir nepridegančios keptuvių teflonìnės dangos.

Laboratoriniai darbai

1) Eteno gavimas*. Paruoškite etanolio ir koncentruotos sieros rūgšties mišinį: į 5–7 ml etanolio lašintuvu atsargiai įlašinkite 1–2 ml koncentruotos sieros rūgšties. Paruoštą mišinį supilkite į apvaliadugnę kolbą, **kurioje turi būti stiklo kapiliarų arba švaraus smėlio**. Kolbą atsargiai kaitinkite. Kad lašinant sieros rūgštį tirpalas neputotų, į etanolio tirpalą įberkite 1–2 g aliuminio sulfato. Apsauginės kolbos reikia tam, kad atsitiktinai įsiurbiamo natrio šarmo nepatektų į mišinį su rūgštimi. Natrio šarmo tirpale sugeriami sieros rūgšties garai. Etenas surenkamas į cilindrą su vandeniu. (Prisiminkite 9–10 klasėse nagrinėtus dujų surinkimo būdus.) **Kuriuo būdu šiame bandyme surinktos dujos? Kodėl? Kodėl apvaliadugnėje kolboje įberta smėlio?** Eteno chemines savybes galima patikrinti jį leidžiant į mėgintuvėlį su kalio permanganato vandeniniu tirpalu.

* Bandymui naudokite mažo tūrio indus.



2) Polieteno (polietileno) savybių tyrimas

a) Atkirpkite nedidelį polietileno gabalėlį ir įmeskite į stiklinę su vandeniu. Polietilenas netirpsta jame ir išplaukia į paviršių.

b) Gabalėlį polietileno įdėkite į metalinį šaukštelį ir atsargiai pakaitinkite. Stikline lazdele keiskite jo formą.

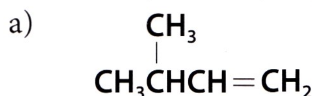
c) Laikikliu ar žnyplėmis paimkite gabalėlį polietileno, laikydami virš spiritinės lemputės liepsnos jį uždekite.

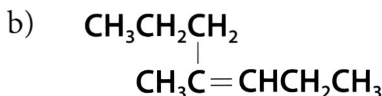
d) Polietileno gabalėlius įmeskite į mėgintuvėlius su bromo vandeniu ir kalio permanganato tirpalu. Stebėkite pokyčius ir juos paaiškinkite.

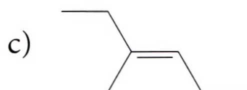
„Organinė chemija" ir „Chem 3D" Chemija 2000

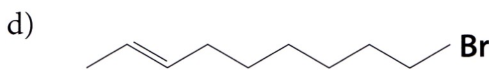
Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

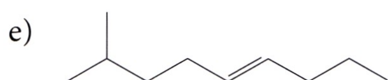
1. Parašykite šių junginių pavadinimus pagal IUPAC nomenklatūrą.

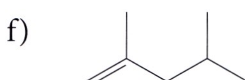
a) 

b) 

c) 

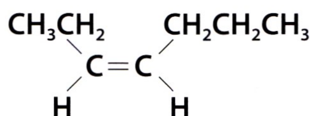
d) 

e) 

f) 

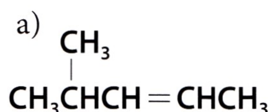
g) 

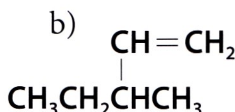
2. Pavadinkite šį junginį pagal IUPAC nomenklatūrą.

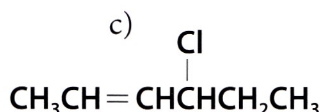


Parašykite jo geometrinio izomero sutrumpintą struktūrinę formulę.

3. Kuriems iš junginių būdinga *cis-* ir *trans-* izomerija?

a) 

b) 

c) 

4. Parašykite šių junginių sutrumpintas struktūrines formules:
   a) *cis*-3-hepteno;
   b) *cis*-4-metil-2-penteno;
   c) *trans*-2,5-dimetil-3-hekseno.

5. Kiek skirtingų junginių pavaizduota šiomis struktūrinėmis formulėmis?

$H_2C=C-CH_3$ $\vert$ CH_3	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	CH_3-C-CH_3 $\Vert$ CH_2
H_3C H C=C H CH_3	H H C=C H CH_2-CH_3	H_3C CH_3 C=C H H

Parašykite jų pavadinimus pagal IUPAC nomenklatūrą.

6. Iš 92 g etanolio gauta 42 l (n. s.) eteno. Apskaičiuokite reakcijos išeigą (%).

7. Kokį tūrį (n. s.) eteno galima gauti iš 500 ml (tankis 0,8 g/ml) 96 % koncentracijos etanolio tirpalo, jei reakcijos išeiga 80 %?

8. Sudeginus 11,2 g alkeno buvo gauta 35,2 g anglies(IV) oksido ir 14,4 g vandens. Nustatykite alkeno molekulinę formulę, jei jo garų santykinis tankis oro atžvilgiu 1,93.

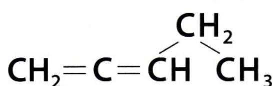
9. Nustatykite alkeno molekulinę formulę, jei jo garų santykinis tankis vandenilio atžvilgiu yra 21, o vandenilio masės dalis alkene 14,3 %. Parašykite jo izomerų nesutrumpintas struktūrines formules ir juos pavadinkite.

10. 0,8 l (n. s.) etano ir eteno mišinio perleista per 200 g 1,6 % koncentracijos bromo vandenį. Apskaičiuokite etano ir eteno mišinio sudėtį.

5.2. Dieniniai angliavandeniliai (alkadienai)

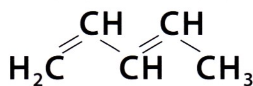
Alkadiènais vadinami angliavandeniliai, kurių molekulėse yra du dvigubieji ryšiai. Jų bendroji formulė yra C_nH_{2n-2}. Atsižvelgiant į dvigubųjų ryšių išsidėstymą C atomų grandinėje, skiriami trys ryšių tipai alkadienuose:

kumuliuotasis ryšys



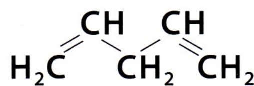
1,2-pentadienas

konjuguotasis ryšys



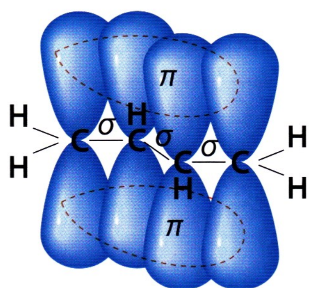
1,3-pentadienas

izoliuotasis ryšys



1,4-pentadienas

Diènai, turintys izoliuotuosius ryšius, dalyvauja tokiose pat reakcijose kaip ir alkenai. Mokykliniame organinės chemijos kurse nagrinėsime tik alkadienus, kuriuose yra ***konjugúotieji ryšiaĩ***, nes jų praktinis pritaikymas platus (žr. „Kaučiukai"). Tokių alkadienų pavyzdys yra 1,3-butadienas: CH_2=CH–CH=CH_2. Jame C atomams būdinga sp^2 hibridizacija ir yra du dvigubieji ryšiai. Tačiau šių dvigubųjų ryšių ilgis (0,135 *nm*) didesnis nei alkenuose (0,134 *nm*), o viengubojo ryšio ilgis (0,146 *nm*) mažesnis nei alkanuose (0,154 *nm*). Antrojo ir trečiojo C atomų *p* elektronų orbitalės iš dalies susikloja, o keturios 2*p* orbitalės sudaro bendrą π ryšį.



9 pav. Bendro π ryšio susidarymas

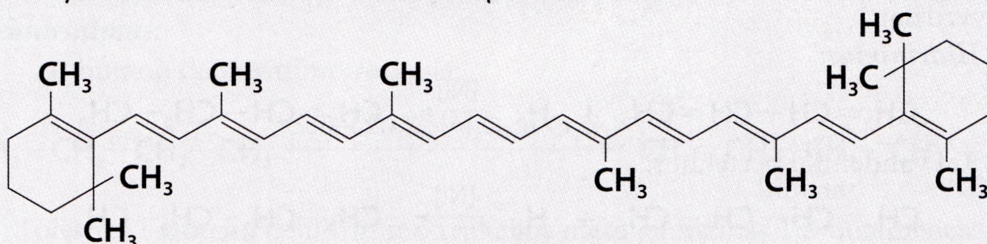
Nomenklatūra. Sudarant šių angliavandenilių pavadinimus rašoma priesaga ***-dien-*** ir galūnė ***-as*** (žr. *pentadieno pavadinimus 78 psl.*). Dauguma alkadienų turi trivialiuosius pavadinimus, pavyzdžiui, izoprenas (2-metil-1,3-butadienas), chlorprenas (2-chlor-1,3-butadienas), karotinas ir kt.

Izomerija. Alkadienams būdinga C atomų grandinės, dvigubojo ryšio (žr. *pentadieną 78 psl.*) ir tarpklasinė izomerijos (pavyzdžiui, 1-butinas ir 1,3-butadienas).

Paplitimas gamtoje. Angliavandeniliai, kuriuose yra du ir daugiau dvigubųjų ryšių, gamtoje labai paplitę. Jie turi malonų kvapą ir vadinami ***terpènais****. Terpenų mišiniai naudojami kaip eteriniai aliejai, dervos, balzamai.

* ***Terpènas*** $(C_5H_8)_n$ – junginys, susidedantis iš izopreno fragmentų.

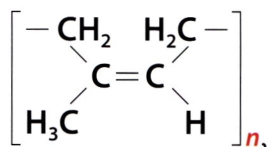
Pavyzdžiui, žmonėms labai svarbus β-karotenas:



Jo randama paprikose, pomidoruose, morkose.

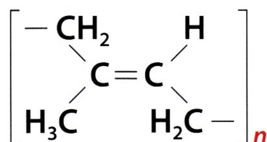


Atogrąžų augalų pieninėse sultyse (***lãtekse***) yra izopreno polimero, t. y. natūralaus kaučiuko. Natūralus kaučiukas susidaro polimerizuojantis 2-metil-1,3-butadieno molekulėms. Polimero fragmento formulė tokia:



n = 15 000–500 000.

Natūraliam kaučiukui būdinga *cis*-izomerija. Gamtoje yra ir kito polimero, kurį sudaro *trans*-izomeras. Toks natūralaus kaučiuko *trans*-izomeras vadinamas ***gutapèrčia***:

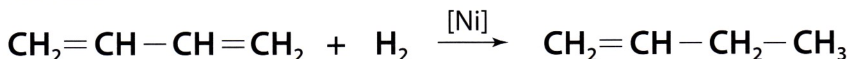


Fizikinės savybės. Alkadienai – tai bespalvės dujos ar skysčiai, kuriems būdingas nemalonus kvapas. Pavyzdžiui, 1,3-butadienas yra dujos (n. s.), kurios skystėja, kai temperatūra –4,5 °C, o 2-metil-1,3-butadienas – skystis, kurio virimo temperatūra 34,1 °C.

Cheminės savybės. Alkadienai turi du π ryšius, todėl jie reaktingesni nei alkenai. Alkadienams būdingos pri(si)jungimo, oksidacijos ir polimerizacijos reakcijos.

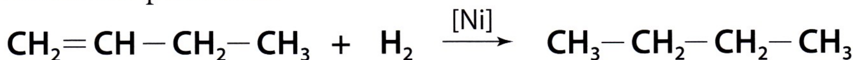
1. ***Pri(si)jungi̇̃mo reãkcijos.*** Toliau pateikiami įvairių pri(si)jungimo reakcijų pavyzdžiai.

Hi̇̀drinimas:



$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{[Ni]} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$$

Kai vandenilio perteklius:



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{[Ni]} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

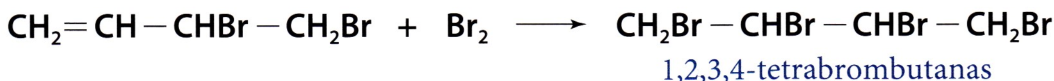
Halogènų pri(si)jungi̇̃mo reãkcija:



$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_2Br$$

3,4-dibrom-1-butenas

Kai bromo perteklius:

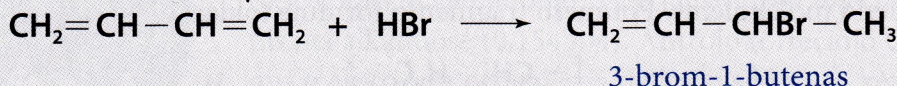


$$CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_2Br + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_2Br$$

1,2,3,4-tetrabrombutanas

Tai alkadiènų kokýbinė reãkcija: ruda bromo vandens spalva blunka labiau nei reaguojant alkenams.

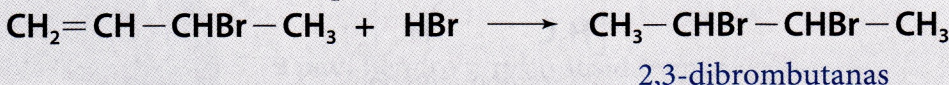
Alkadienai pri(si)jungia ir vandenilio halogenidus. Rašant reakcijas taikoma Markovnikovo taisyklė:



$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_3$$

3-brom-1-butenas

Kai vandenilio bromido perteklius:



$$CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_3$$

2,3-dibrombutanas

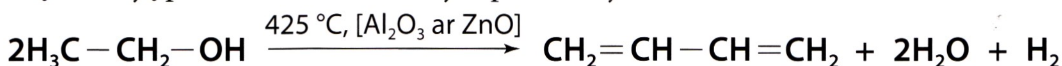
2. ***Oksidãcijos reãkcijos.*** Alkadienai dega ore – degimo reakcijos produktai yra anglies(IV) ir vandenilio oksidai:



3. ***Polimerizãcijos reãkcijos.*** Alkadienai turi du dvigubuosius ryšius, todėl veikiant slėgiu, katalizatoriais ir temperatūra π ryšius galima nutraukti. Polimerizacijos reakcijų pavyzdžius žiūrėkite skyriuje „Kaučiukai“.

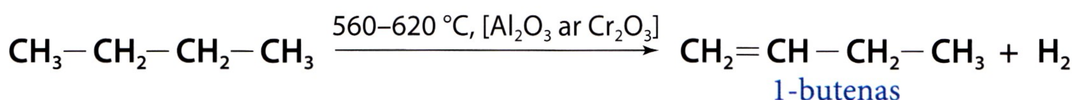
Gavimas

1. ***Etanòlio dehidratãcijos ir dehidrinimo reãkcija.*** Pirmą kartą S. Lebedevas šią reakciją pritaikė 1932 m. Rùsijos pramonėje:

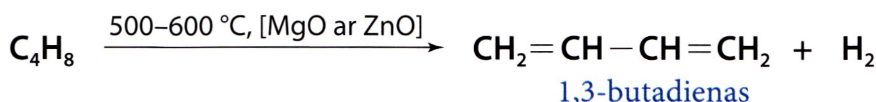


2. Dabar naudojamas perspektyvesnis alkadienų gavimo būdas. Tai alkanų ***dehi̇̃drinimas***:

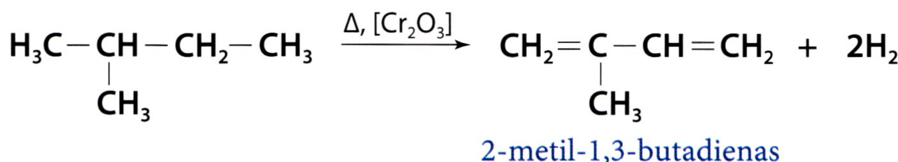
a) butano dehidrinimo reakcija:

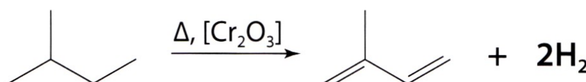


Tolesnės 1-buteno dehidrinimo reakcijos metu gaunamas 1,3-butadienas:



b) 2-metilbutano dehidrinimo reakcija, užrašyta sutrumpintomis struktūrinėmis ir skeletinėmis formulėmis:





Naudojimas. Pramonėje alkadienai yra naudojami sintetiniam kaučiukui gaminti. Iš natūralaus ir sintetinio kaučiuko gaminamos padangos, konvejerių juostos, dirbtinė oda, latekso emulsiniai dažai, batų padai ir kt.

5.2.1. Kaučiukai

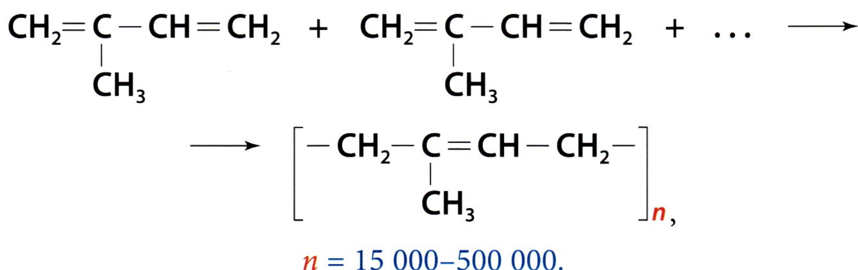
Dieniniai angliavandeniliai naudojami kaučiukų sintezei.

Sutrumpinta struktūrinė alkadieno formulė ir pavadinimas	Kaučiuko pavadinimas
$CH_2=CH-CH=CH_2$ 1,3-butadienas	Sintetinis (divinilinis, arba butadieninis) kaučiukas
$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH=CH_2$ 2-metil-1,3-butadienas (izoprenas)	Natūralus (izopreninis) kaučiukas
$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}-CH=CH_2$ 2-chlor-1,3-butadienas (chlorprenas)	Sintetinis (chlorpreninis) kaučiukas

Sintetiniai kaučiukai susidaro polimerizuojant atitinkamus alkadienų monomerus.

Įdomu. *1493 m. Kristupas Kolumbas Haičio salose pamatė čiabuvius, žaidžiančius dideliu standžiu kamuoliu. Jam pasirodė neįtikėtina, kad kamuolys, atsimušęs į žemę, aukštai pašoka į orą. K. Kolumbas parsivežė keletą šios medžiagos (kaučiuko) gabalų į tėvynę, tačiau ji nieko nesudomino.*

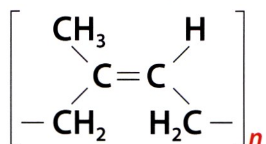
Tiriant gamtinio kaučiuko molekulių sandarą, eksperimentais nustatyta, kad gamtinio kaučiuko skilimo produktuose yra nesočiojo angliavandenilio, t. y. 2-metil-1,3-butadieno, kuris blukina bromo vandenį. Todėl sakoma, kad gamtinio kaučiuko makromolekulės (polimeras) susideda iš izopreno monomero grandžių. Šią polimerizacijos reakciją galima užrašyti taip:



$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH=CH_2 + CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH=CH_2 + \ldots \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-\right]_n,$$

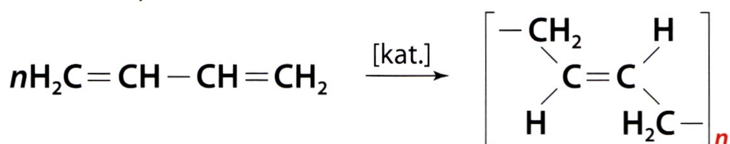
n = 15 000–500 000.

Natūralaus kaučiuko makromolekulėje $-CH_2-$ grupės yra išsidėsčiusios vienoje dvigubojo ryšio pusėje (***cis*-izomeras**), o monomero grandis kartojasi:



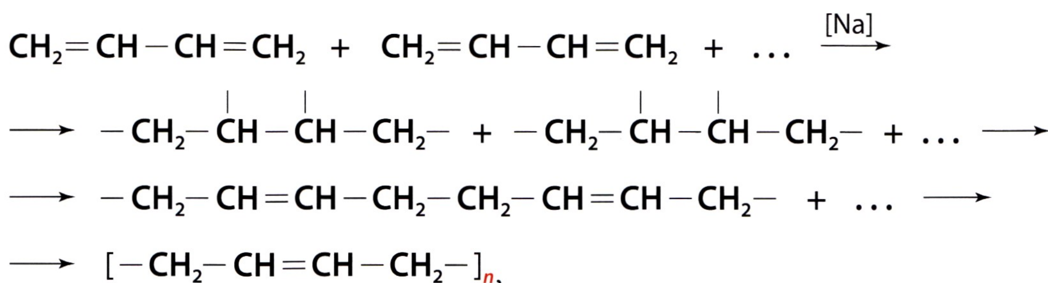
Todėl tokia natūralaus kaučiuko polimero erdvinė sandara vadinama ***stereoreguliariąja***. Ji suteikia natūraliam kaučiukui elastingumą – gebėjimą išsitempti ir susitraukti veikiant išorinei jėgai, o paskui atgauti pradinę formą. Dėl tokios sandaros natūralus kaučiukas atsparus dėvėjimuisi. Be to, jis nepraleidžia vandens bei dujų ir yra geras elektros izoliatorius. Natūralaus kaučiuko yra atogrąžų augalo (hevėjos) pieninėse sultyse (***lãtekse***). Šio augalo gimtinė – Brazi̇̀lija.

Pasaulinė kaučiuko paklausa yra didelė ir natūralaus kaučiuko neužtenka, todėl gaminamas sintetinis kaučiukas. Tam naudojama alkoholis etanolis (Lebedevo būdas) arba alkanai, gaunami iš naftos. Sintetinio butadieninio (divinilinio) kaučiuko polimerizacijos schema:



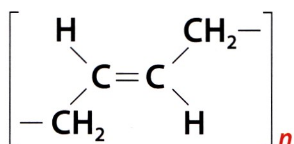
CH_2=CH– – vinilgrupė

Reakcijos metu du π ryšiai nutrūksta ir susidaro vienas naujas π ryšys:

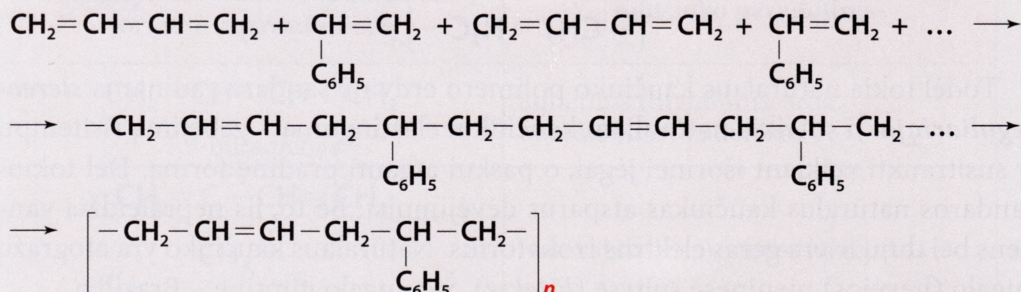


n – keletas tūkstančių.

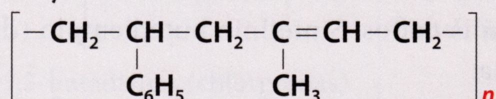
Kitaip nei gamtiniame kaučiuke, sintetiniame kaučiuke $-CH_2-$ grupės yra išsidėsčiusios skirtingose dvigubojo ryšio pusėse (***trans*-izomeras**):

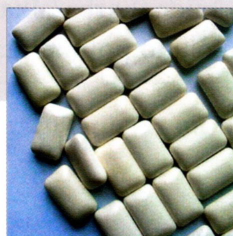


Vėliau buvo gauti sintetiniai kaučiukai, kai polimerizacijos reakcijoje dalyvauja du arba daugiau skirtingų monomerų. Tokia polimerizacijos reakcija vadinama ***kopolimerizãcija***. Jos pavyzdys – butadienstireninio kaučiuko iš 1,3-butadieno ir stireno gamyba:



Kramtomajai gumai gaminti naudojamas polimeras, kurio makromolekulės yra sudarytos iš stireno ir 2-metil-1,3-butadieno:

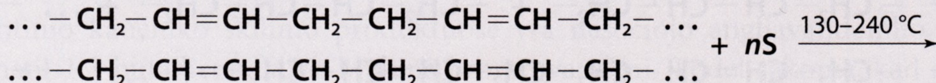


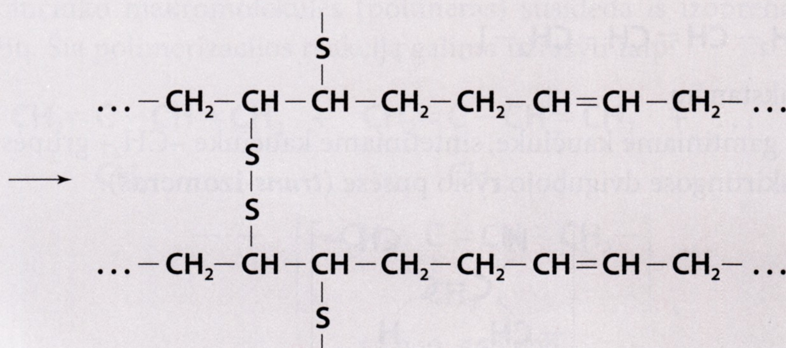


Kaučiuko trūkumai: aukštesnėje temperatūroje minkštėja ir pasidaro lipnus, o šaltyje kietas ir trapus. Ilgai laikomas jis kietėja.

Kadangi kaučiuko makromolekulėse egzistuoja dvigubieji ryšiai, jam būdingos pri(si)jungimo reakcijos. Kaučiuką kaitinant 130–240 °C temperatūroje su siera (***vulkanizuojant***), sieros atomai jungiasi dvigubųjų ryšių vietose ir lyg susiuva molekules vieną su kita.

Supaprastinta butadieninio kaučiuko ***vulkanizãcijos reãkcija*** yra tokia:





Įdomu. *Amerikiečių išradėjas Č. Gudjiras 1834–1839 m. atkakliai bandė pagerinti kaučiuko savybes. Jis ant krosnies atsitiktinai padėjo gabalą kaučiuku dengto audinio, ant kurio buvo sieros sluoksnis. Praėjus kiek laiko, jis rado panašią į odą medžiagą, t. y. gumą.*

Prieš vulkanizaciją į kaučiuką pridedama užpildų (suodžių, kreidos miltelių, dažiklių). Kai sieros mažiau nei 32 %, gaunama ***gumà***, stipresnė už nevulkanizuotą kaučiuką. Kai sieros masės dalis didesnė nei 32 %, gaunamas ***ebonȋtas*** – kieta neelastinga medžiaga.

Įvairių rūšių kaučiuko pritaikymo sritys

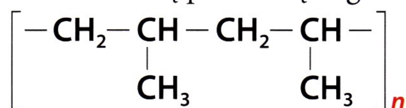
Pavadinimas ir kaučiuko formulė	Savybės ir pritaikymo sritys
Butadieninis (divinilinis) kaučiukas $\left[\begin{matrix} H & & CH_2- \\ & C=C & \\ -CH_2 & & H \end{matrix}\right]_n$	Nelaidus vandeniui ir dujoms. Ne toks elastingas kaip gamtinis kaučiukas. Iš jo gaminami elektros kabeliai, avalynė ir buities reikmenys.
$\left[\begin{matrix} H & & H \\ & C=C & \\ -CH_2 & & CH_2- \end{matrix}\right]_n$	Elastiškesnis ir atsparesnis dėvėjimuisi nei gamtinis kaučiukas. Iš jo gaminamos padangos.
Izopreninis kaučiukas $\left[\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C=C & \\ -CH_2 & & CH_2- \end{matrix}\right]_n$	Iš jo gaminamos padangos.
Chlorpreninis kaučiukas $\left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-\right]_n$	Atsparus aukštai temperatūrai, benzino ir tepalų poveikiui. Iš jo gaminami elektros kabeliai, vamzdžiai benzinui ir naftai pumpuoti.
Butadienstireninis kaučiukas $\left[-CH_2-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\right]_n$	Nelaidus dujoms, neatsparus temperatūrai. Iš jo gaminamos konvejerių juostos, padangos.

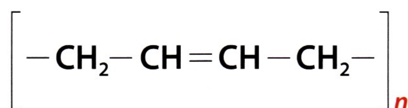


„Organinė chemija“ ir „Chem 3D“

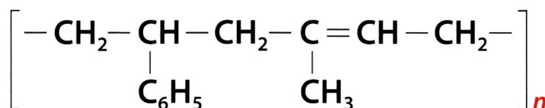
Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Kuris iš šių polimerų degdamas labiausiai rūksta? Kodėl?





2. Parašykite monomerų, iš kurių sudarytas polimeras, formules ir juos pavadinkite.



3. Apskaičiuokite natūralaus kaučiuko polimerizacijos laipsnį, kai kaučiuko santykinė molekulinė masė yra 7 140 000.

4. Kiek kilogramų 2-metil-1,3-butadieno galima gauti iš 144 tonų 2-metilbutano, jei produkto išeiga yra 85 %?

5. Kokia masė 1,3-butadieno susidarys dehidrinant 1 m^3 (n. s.) butano, kuriame yra 19 % priemaišų?

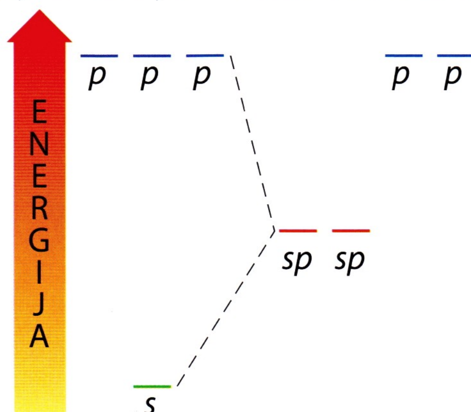
6. Nustatykite alkadieno molekulinę formulę, jei sudeginus 2 g alkadieno susidarė 2,12 g vandens ir 6,48 g anglies(IV) oksido. Alkadieno santykinis garų tankis vandenilio atžvilgiu yra 34.

7. Iš 18,4 g etanolio pagaminta 4 l (n. s.) 1,3-butadieno. Apskaičiuokite produkto išeigą.

8. Koks oro tūris sunaudojamas deginant 16 l (n. s.) divinilo?

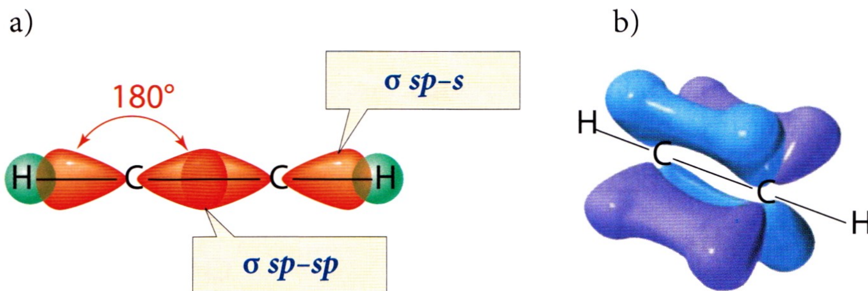
5.3. Alkinai

Alkìnais vadinami angliavandeniliai, kurių molekulėse yra vienas trigubasis ryšys. Jų bendroji formulė C_nH_{2n-2}. Bendrojoje formulėje ***n*** – sveikasis skaičius, rodantis anglies atomų skaičių angliavandenilyje. Alkinų pavadinimuose priesaga yra -***in***-, o galūnė -***as***.



Alkinuose būdinga C atomų elektronų orbitalių *sp* hibridizacija. Kaip ryšiai susidaro etino (HC≡CH) molekulėje? Kiekvieno anglies atomo viena 2*s* elektronų orbitalė ir viena 2*p* elektronų orbitalė hibridizuojasi. Taigi abu anglies atomai turi po dvi hibridines orbitales. Tačiau abu anglies atomai turi ir po dvi 2*p* nehibridines orbitales.

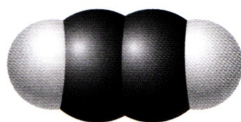
Kiekvieno C atomo viena hibridinė orbitalė susikloja su kito C atomo hibridine orbitale ir sudaro tarp anglies atomų σ ryšį (žr. 10 a pav.). Kita kiekvieno C atomo hibridinė orbitalė susikloja su vandenilio 1*s* elektronų orbitale. Susidaro C–H σ ryšys. Kiekvieno C atomo dvi nehibridinės 2*p* orbitalės statmenos viena kitai ir C–C σ ryšiams. Šios nehibridinės orbitalės tarpusavyje susikloja. Susidaro du C–C π ryšiai (žr. 10 b pav.). Etine π ryšiai yra silpni ir reakcijų metu lengvai trūksta.



10 pav. a) σ ryšys, susidarantis susiklojant hibridinėms *sp-sp* ir hibridinėms *sp-s* orbitalėms; b) π ryšiai, susidarantys susiklojant *p-p* orbitalėms

Etino molekulės vaizdavimas

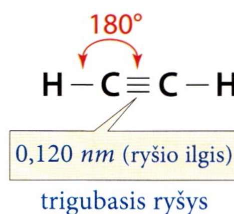
tūrinis modelis



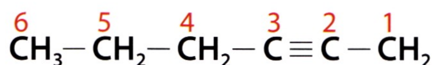
rutulinis strypinis modelis



nesutrumpinta struktūrinė formulė

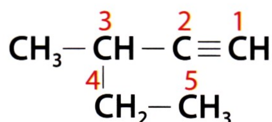


Nomenklatūra. Parenkama pagrindinė (ilgiausia) C atomų grandinė, kurioje yra trigubasis ryšys, pavyzdžiui, junginio, kurio sutrumpinta struktūrinė formulė:



Teisingas šio junginio pavadinimas pagal IUPAC nomenklatūrą – 2-heksinas. Neteisingas pavadinimas – 4-heksinas (pagrindinėje grandinėje C atomai

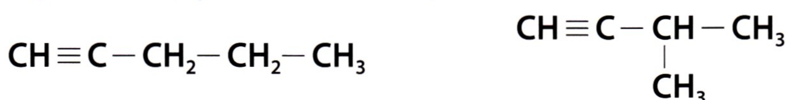
numeruojami taip, kad skaičius būtų mažiausias). Kai grandinėje yra pakaitas, pavadinimo pradžioje nurodoma, koks pakaitas ir prie kurio anglies atomo jis yra. Pavyzdžiui:



Ilgiausioje C atomų grandinėje, kurioje yra trigubasis ryšys, yra ne 4, o 5 C atomai, todėl teisingas pavadinimas – 3-metil-1-pentinas.

Izomerija. Alkinams, kaip ir alkenams, būdingos C atomų grandinės, trigubojo ryšio vietos ir tarpklasinė izomerijos.

1) Anglies atomų grandinės izomerija:



1-pentinas ($t_{vir.}$ = +40,23 °C) 3-metil-1-butinas ($t_{vir.}$ = +29 °C)

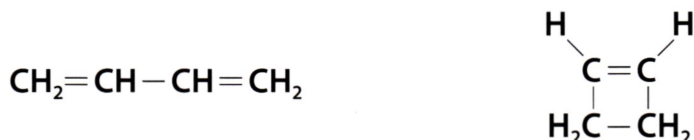
2) Trigubojo ryšio padėties izomerija:



1-butinas ($t_{vir.}$ = +8,5 °C) 2-butinas ($t_{vir.}$ = +27 °C)

3) Tarpklasinė izomerija:

Angliavandenilio C_4H_6 formulė tinka 1-butinui bei 2-butinui ir 1,3-butadienui bei ciklobutenui:



1,3-butadienas ($t_{vir.}$ = –4,5 °C) ciklobutenas ($t_{vir.}$ = +2,4 °C)

Junginių, kuriuose yra trigubasis ryšys, geometrinė izomerija negalimà.

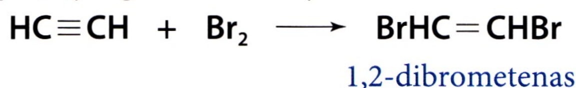
Fizikinės savybės. Etìnas (acetilènas) – bespalvės, lengvesnės už orą, mažai tirpios vandenyje dujos. Grynas etinas beveik bekvapis. Propìnas ir 1-butìnas kambario temperatūroje yra bespalvės dujos, kiti alkinai – skysčiai arba kietosios medžiagos. Alkinų fizikinės savybės priklauso nuo molinės masės. Kuo didesnė molinė masė, tuo aukštesnė medžiagos virimo temperatūra.

Molekulinė formulė	Sutrumpinta struktūrinė formulė	Pavadinimas	Virimo temperatūra, $t_{vir.}$, °C
C_2H_2	$HC\equiv CH$	Etinas (acetilenas)	–83,8
C_3H_4	$CH_3-C\equiv CH$	Propinas	–23,3
C_4H_6	$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	1-butinas	+8,5
C_4H_6	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	2-butinas	+27

Cheminės savybės. Alkinams būdingos pri(si)jungimo, oksidacijos ir polimerizacijos reakcijos.

1. ***Pri(si)jungìmo reãkcijos***:

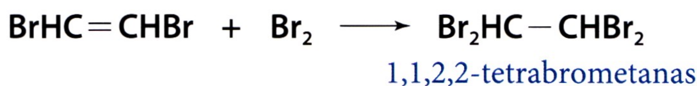
a) halogenų pri(si)jungimas – reakcija su bromo vandeniu:



$$HC\equiv CH + Br_2 \longrightarrow BrHC=CHBr$$

1,2-dibrometenas

Kai bromo vandens perteklius:



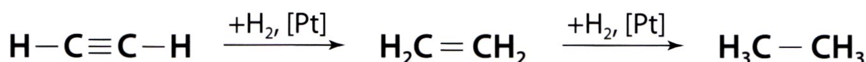
$$BrHC=CHBr + Br_2 \longrightarrow Br_2HC-CHBr_2$$

1,1,2,2-tetrabrometanas

Bromo vandens blukinimas – alkìnų kokýbinė reãkcija (bromo vandenį alkinai blukina greičiau nei alkenai).

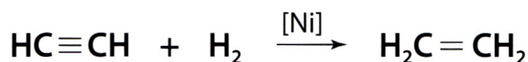
b) hìdrinimo reakcija (kai katalizatoriai Ni, Pt arba Pd):

reakcijos schema

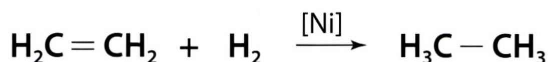


$$H-C\equiv C-H \xrightarrow{+H_2,\ [Pt]} H_2C=CH_2 \xrightarrow{+H_2,\ [Pt]} H_3C-CH_3$$

reakcijos

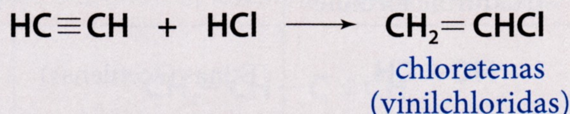


$$HC\equiv CH + H_2 \xrightarrow{[Ni]} H_2C=CH_2$$

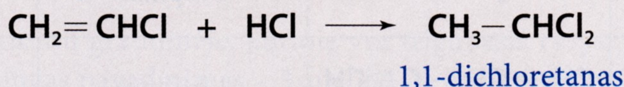


$$H_2C=CH_2 + H_2 \xrightarrow{[Ni]} H_3C-CH_3$$

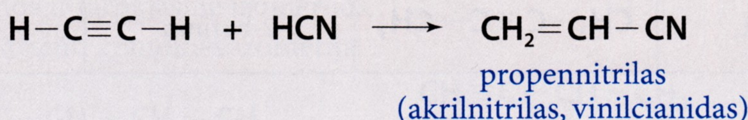
c) vandenilio halogenidų pri(si)jungimas:



Kai vandenilio halogenido perteklius:

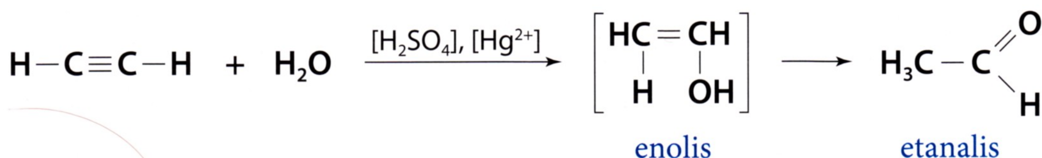


d) vandenilio cianido pri(si)jungimas prie etino:

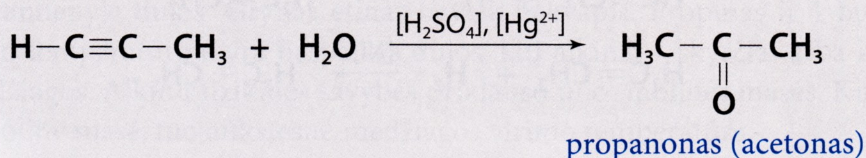


Chloreteno (vinilchlorido) ir propennitrilo (akrilnitrilo) monomerai yra naudojami polimerizacijos reakcijose gaminant polivinilchloridą ir poliakrilnitrilo pluoštą (žr. 72, 73 psl.).

e) alkinų hidratacijos reakcija (M. Kučerovo reakcija, 1881 m.) vyksta, kai naudojamas Hg^{2+} katalizatorius. Vanduo prisijungia trigubojo ryšio vietoje, ir susidaro junginys, kuriame –OH grupė yra prie C atomo, turinčio dvigubąjį ryšį. Tokie junginiai (enòliai) nestabilūs, todėl jų struktūrinė formulė rašoma laužtiniuose skliaustuose. Enoliai greitai persitvarko, ir susidaro dvigubasis ryšys tarp C ir O atomų:



Vandens pri(si)jungimo reakcija, esant H_2SO_4 ir $HgSO_4$, vyksta pagal Ad_N mechanizmą, todėl jai negalima taikyti Markovnikovo taisyklės. Propino reakcijos metu susidaro nestabilus tarpinis junginys – 1-propen-2-olis, jis persigrupuoja į stabilų karbonilinį junginį – propanoną:

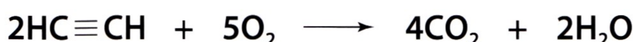


2. ***Oksidãcijos reãkcija.*** Alkinai, kaip ir alkenai, lengvai oksiduojasi parūgštintame arba pašarmintame kalio permanganato vandeniniame tirpale. Tirpalas blunka, ir tai yra kokybinė alkinų atpažinimo reakcija. Anglies atomų grandinė trūksta trigubojo ryšio vietoje, ir susidaro karboksirūgštys. Bendroji reakcijos lygtis, kur R ir R_1 – sočiųjų angliavandenilių pakaitai:



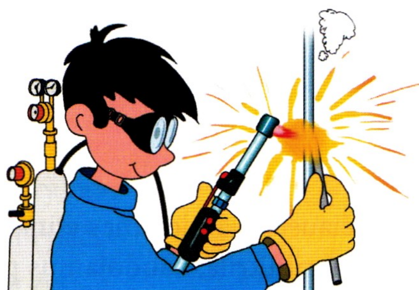
$$R-C\equiv C-R_1 + 4[O] \longrightarrow R-COOH + R_1-COOH$$

Alkinai, kaip ir kiti angliavandeniliai, dega, pavyzdžiui, etinas degdamas ore smarkiai rūksta, tačiau visiškai sudega, kai pučiamas oro ir deguonies mišinys:



$$2HC\equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

Liepsnos temperatūra yra 2800 °C, todėl ši reakcija vykdoma virinant ir pjaustant metalus.



3. ***Polimerizãcijos reãkcija.***

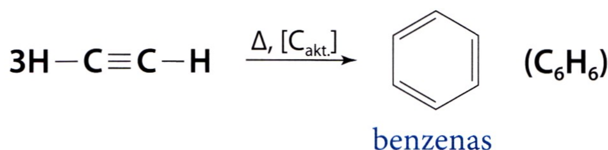
Vykdant etino (acetileno) dimerizacijos reakciją ir naudojant Cu(I) druskų katalizatorius susidaro vinilacetilenas (1-buten-3-inas):



$$H-C\equiv C-H + H-C\equiv C-H \xrightarrow{[CuCl]} H_2C=CH-C\equiv C-H$$

Vinilacetilenas naudojamas chlorprenui gauti, o šis chlorpreniniam kaučiukui gaminti (žr. 82, 85 psl.).

Vykdant etino (acetileno) trimerizacijos reakciją ir naudojant katalizatorių – aktyvuotą C, susidaro benzenas:



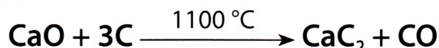
$$3H-C\equiv C-H \xrightarrow{\Delta,\ [C_{akt.}]} (C_6H_6)$$

Gavimas. Laboratorijoje ir pramonėje etiną galima gauti kalcio karbidą veikiant vandeniu:



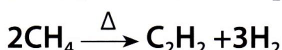
$$Ca(C{\equiv}C) + 2H_2O \longrightarrow H{-}C{\equiv}C{-}H + Ca(OH)_2$$

Tačiau pramoniniu būdu gaminant CaC_2 išsiskiria daug dulkių ir sunaudojama daug elektros energijos:



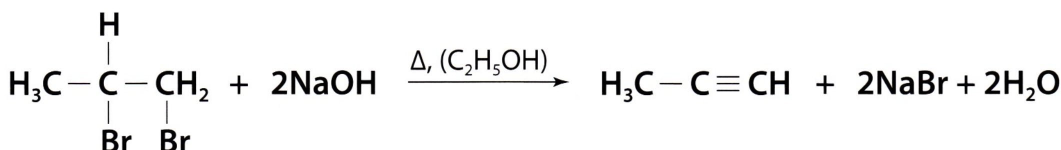
$$CaO + 3C \xrightarrow{1100\ ^\circ C} CaC_2 + CO$$

Todėl dabar etinas dažniausiai gaunamas kaitinant gamtines dujas (metaną), o paskui, greitai pašalinus acetileną iš karštos temperatūros zonos, atšaldomas:



$$2CH_4 \xrightarrow{\Delta} C_2H_2 + 3H_2$$

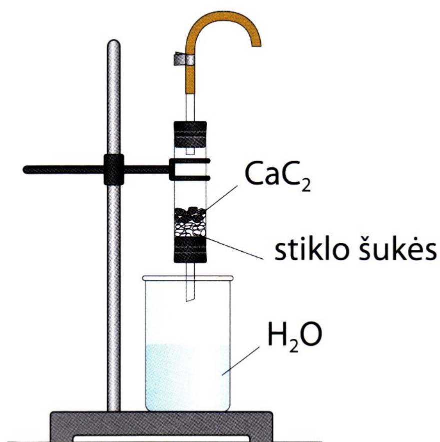
Kiti alkinai laboratorijoje gaunami iš dihalogenintų alkanų (halogenai yra prie gretimų C atomų) veikiant šarmų tirpalais alkoholyje:



$$H_3C{-}CH(Br){-}CH_2Br + 2NaOH \xrightarrow{\Delta,\ (C_2H_5OH)} H_3C{-}C{\equiv}CH + 2NaBr + 2H_2O$$

Naudojimas. Iš alkinų plačiausiai naudojamas etinas (acetilenas) sintetinant vinilchloridą, vinilacetileną ir akrilnitrilą, naudojamus polimerizacijos reakcijose; metalams suvirinti ir pjaustyti, iš jo gaminamas etanalis (acetaldehidas), etano (acto) rūgštis.

Laboratoriniai darbai



1) Etino (acetileno) gavimas. Vamzdelį užkimškite kamščiu su dujų išleidžiamuoju vamzdeliu. Į taip užkimštą vamzdelį įdėkite stiklo šukių ir kelis nedidelius kalcio karbido gabalėlius. Vamzdelį užkimškite kitu kamščiu su dujų išleidžiamuoju vamzdeliu ir panardinkite į stiklinę su vandeniu. Atlaisvinę spaustuką, truputį palaukite, kol iš dujų išleidžiamojo vamzdelio išeis oras, ir prineškite degantį degtuką. Išsiskyrusios dujos dega geltona rūkstančia liepsna. Reakciją sustabdykite ištraukdami vamzdelį iš vandens.

2) Etino (acetileno) reakcija su bromo vandeniu ir kalio permanganato tirpalu. Panašiai kaip ir pirmame bandyme, apatinį dujų išleidžiamąjį vamzdelį panardinkite į mėgintuvėlį su vandeniu. Atlaisvinę spaustuką, viršutinį dujų išleidžiamąjį vamzdelį panardinkite į mėgintuvėlį su bromo vandeniu, paskui – į mėgintuvėlį su kalio permanganato tirpalu. Stebėkite vykstančias reakcijas, parašykite jų lygtis.



„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Nešakotos sandaros alkino molekulinė formulė yra

A C_3H_8

B C_6H_{10}

C C_3H_6

D C_6H_{12}

2. Junginyje $HC\equiv C-CH=CH_2$ tarp atomų yra

A 7 σ ryšiai ir 3 π ryšiai

B 1 σ ryšiai ir 5 π ryšiai

C 8 σ ryšiai ir 2 π ryšiai

D 3 σ ryšiai ir 3 π ryšiai

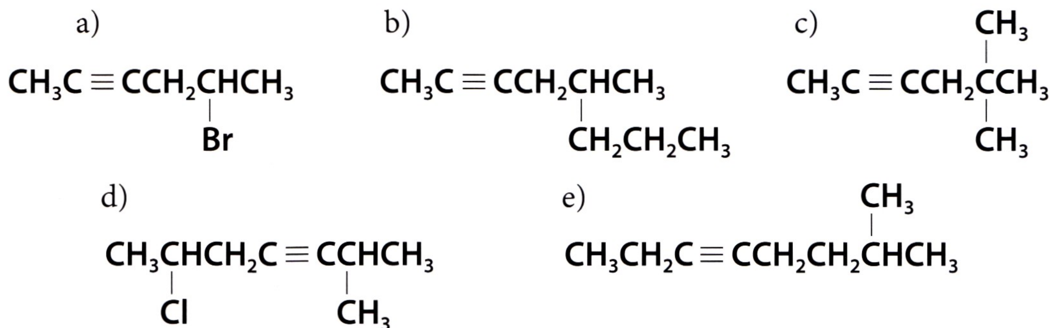
3. Parašykite lygtis reakcijų, atitinkančių tokią kitimų schemą:



$$CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow X \longrightarrow C_2H_4Br_2$$

Pavadinkite junginį, pažymėtą raide X.

4. Pavadinkite junginius.



5. Ar teisingas alkino pavadinimas 5,5-dimetil-3-heksinas? Jei ne, parašykite teisingą pavadinimą.

6. Užrašykite lygtis reakcijų, kuriomis galima atlikti šiuos kitimus:

a) etanas ⟶ etenas ⟶ dibrometanas ⟶ etinas;

b) 1,2-dibrompropenas ⟶ propinas ⟶ propenas ⟶ polipropenas;

c) etinas ⟶ vinilacetilenas ⟶ 2-chlor-1,3-butadienas ⟶ chlorpreninis kaučiukas.

7. Nustatykite alkino molekulinę formulę, jei jo garų santykinis tankis oro atžvilgiu yra 1,863, o vandenilio masės dalis alkine 11,1 %.

8. Kokį tūrį (n. s.) acetileno galima gauti iš 1 m^3 gamtinių dujų, kuriose yra 92 % metano? Acetileno išeiga 9 %.

9. Sudeginus 5,2 g alkino, susidarė 8,96 l anglies(IV) oksido ir 3,6 g vandens. Nustatykite alkino molekulinę formulę, jei jo garų santykinis tankis vandenilio atžvilgiu yra 13.

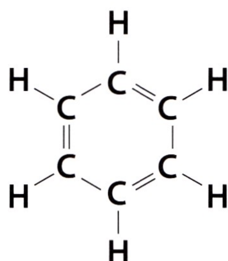
10. Koks oro tūris (n. s.) sunaudojamas deginant dujas, gautas iš 120 g kalcio karbido, jei jame yra 15 % priemaišų?

11. Nustatykite alkino molekulinę formulę, jei jo garų santykinis tankis vandenilio atžvilgiu yra 20, o anglies masės dalis alkine 90 %.

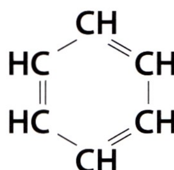
AROMATINIAI ANGLIAVANDENILIAI

Anglies ir vandenilio junginiai, kurių molekulėse yra benzeno ciklas, vadinami aromãtiniais angliavandeni̇̀liais (arènais). Kai kurie iš jų turi malonų kvapą.

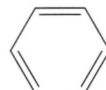
Bendroji aromatinių angliavandenilių, kurie turi ***vieną benzeno ciklą***, formulė $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$. Paprasčiausias arenas yra benzenas C_6H_6. Pirmą kartą jį gavo P. Bertlo 1851 m., o jo ciklinę formulę 1865 m. pasiūlė A. Kėkulė:



nesutrumpinta struktūrinė formulė

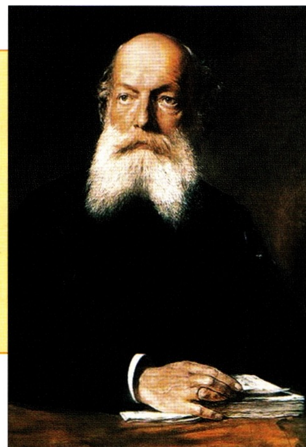


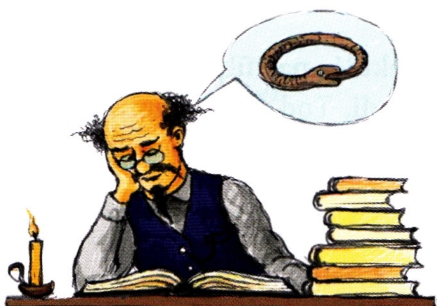
arba



sutrumpinta struktūrinė formulė

A. Kėkulė (1829–1896)
Vokiečių mokslininko 1865 m. atrasta benzeno molekulės struktūra atvėrė naują erą chemijos istorijoje. 1859–1861 m. jo parašytas organinės chemijos vadovėlis buvo labai populiarus. 1867 m. A. Kėkulė išspausdino straipsnį, kuriame pasiūlė tetraedrinį C atomų valentinių ryšių vaizdavimą.

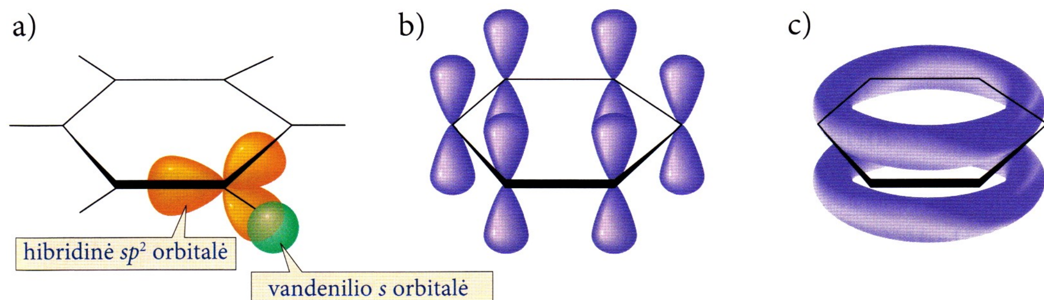




Įdomu. *A. Kėkulė susapnavo gyvatę, ryjančią savo uodegą. Jam šovė į galvą, kad turbūt benzene panašiai išsidėstę C atomai.*

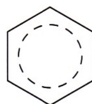
Tačiau A. Kėkulės pasiūlyta formulė nepaaiškina kai kurių savybių, būdingų angliavandeniliams, turintiems dvigubuosius ryšius. Benzeno struktūros klausimas buvo išspręstas atsiradus fizikiniams medžiagų analizės metodams. Nustatyta, kad C atomai benzeno molekulėje sudaro plokščią ***taisyklingą*** šešiakampį ciklą. Benzeno cikle atstumas tarp atomų C–C, t. y. ryšio ilgis, yra 0,140 *nm*. Jis yra didesnis už C=C ryšio ilgį (0,134 *nm*), bet mažesnis už viengubojo C–C ryšio (0,154 *nm*) ilgį.

Kiekvienas benzeno molekulės C atomas turi 3 hibridizuotas (iš vienos 2*s* ir dviejų 2*p*) elektronų orbitales (11 a pav.). Benzenui būdinga sp^2 hibridizacija. Likusi viena 2*p* elektronų orbitalė nehibridinė (11 b pav.). Kiekvieno C atomo trys hibridinės elektronų orbitalės susikloja ir sudaro du σ ryšius tarp C atomų ir vieną σ ryšį C–H. Kiekvieno C atomo σ ryšiai yra vienoje plokštumoje. Nehibridinės 2*p* elektronų orbitalės yra statmenos C–C ir C–H σ ryšių plokštumai. Jos susikloja ir sudaro tris π ryšius. Trys π ryšiai sudaro bendrą elektronų orbitalę (11 c pav.), priklausančią šešiems C atomams.



11 pav. Benzeno elektronų orbitalės

Tokią būseną įprasta vaizduoti cikline formule su punktyrinėmis linijomis, vaizduojančiomis „pusinius“ π ryšius:



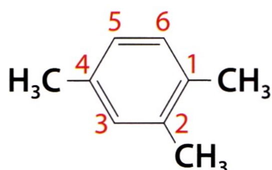
Tačiau dabar chemijoje įprasta vartoti Kėkulės pasiūlytą benzeno formulę, prisimenant, kad visi ryšiai joje yra vienodi. Todėl šešiakampis yra taisyklingas. Dabartinėje metodinėje literatūroje siūloma benzeno nevaizduoti taip:



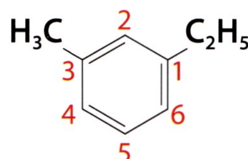
Pažymėtina, kad ciklinė sistema, kurioje yra bendra 6 elektronų orbitalė, yra labai stabili. Todėl benzenui ir jo homologams nebūdingos nesočiųjų angliavandenilių reakcijos.

Netekęs vieno vandenilio atomo, benzenas virsta ***fenìlo pãkaitu*** C_6H_5- .

Nomenklatūra. Pakaitai benzeno cikle numeruojami taip, kad C atomus žyminčių skaičių suma būtų mažiausia, o pakaitų pavadinimai rašomi abėcėlės tvarka:



1,2,4-trimetilbenzenas



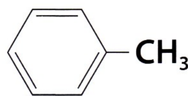
1-etil-3-metilbenzenas

Tačiau pramonėje naudojamiems aromatiniams angliavandeniliams pavadinti dažnai vartojami trivialieji pavadinimai.

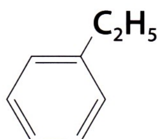
Formulė ir junginio pavadinimas pagal IUPAC nomenklatūrą	Sutrumpinta struktūrinė formulė	Trivialusis pavadinimas
$C_6H_5-CH_3$ Metilbenzenas	CH_3	Toluenas
$C_6H_5-CH=CH_2$ Vinilbenzenas	$CH=CH_2$	Stirenas
$C_6H_4-(CH_3)_2$ Dimetilbenzenas	CH_3 CH_3 (vienas iš izomerų)	Ksilenas

Benzeno ir jo homologų sudėtis skiriasi homologiniu skirtumu $-CH_2-$:


benzenas

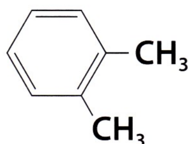


metilbenzenas

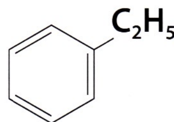


etilbenzenas

O šie benzeno junginiai, nors formaliai ir skiriasi $-CH_2-$ **grupe, nėra homologai:**



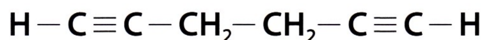
1,2-dimetilbenzenas



etilbenzenas

Prisiminkite (žr. 16 psl.): šakotos struktūros angliavandeniliai nėra linijinės struktūros angliavandenilių homologai. Homologų cheminės savybės panašios, o fizikinių savybių kitimas tolygus.

Izomerija. Benzenui būdinga tarpklasinė izomerija. Vadovėlyje pateiktas tik vienas toks benzeno izomeras:



1,5-heksandiinas

Kai benzeno molekulėje du vandenilio atomai pakeičiami pakaitais, susidaro benzeno ***orto-***, ***meta-***, ***para-*** izomerai (sutrumpintai žymėsime ***o-***, ***m-*** *ir* ***p-***). Priešdėliai rašomi pagal pakaito padėtį benzeno cikle:

Įdomu. *Priešdėlių kilmė*

Orto-	***Meta-***	***Para-***
gr. orthos – tiesu, taisyklinga	*gr.* meta – prieš, po	*gr.* para – gimininga

Junginio pavadinimas pagal IUPAC nomenklatūrą ir trivialusis pavadinimas	Sutrumpinta struktūrinė formulė	Apibūdinimas
1,2-dimetilbenzenas (*o*-ksilenas)	1,2-dimetilbenzeno struktūrinė formulė: žiedo atomai sunumeruoti 1–6, CH_3 prie 1 ir 2	Pakaitai yra prie gretimų C atomų.
1,3-dimetilbenzenas (*m*-ksilenas)	1,3-dimetilbenzeno struktūrinė formulė: žiedo atomai sunumeruoti 1–6, H_3C prie 3, CH_3 prie 1	Pakaitai yra prie C atomų, tarp kurių yra vienas kitas C atomas.
1,4-dimetilbenzenas (*p*-ksilenas)	1,4-dimetilbenzeno struktūrinė formulė: žiedo atomai sunumeruoti 1–6, H_3C prie 4, CH_3 prie 1	Pakaitai yra prie C atomų, tarp kurių yra du kiti C atomai.

Paplitimas gamtoje. Daug aromatinių junginių randama naftoje ir akmens anglių perdirbimo produktuose, t. y. akmens anglių dervoje. Benzenas ir jo homologai yra toksiški, o kai kurie sukelia vėžį. Buvimas ten, kur ore yra benzeno, randamo prastesnės kokybės cigaretėse, benzino garuose ar kituose teršaluose, žmogui gali sukelti įvairių sveikatos sutrikimų. Nustatyta, kad naftos pramonės, laivų darbininkai, kurių organizmą veikia didelės benzeno dozės, dažniau suserga leukėmija. **Todėl atliekant eksperimentus su aromatiniais junginiais būtina dirbti tik traukos spintoje.**

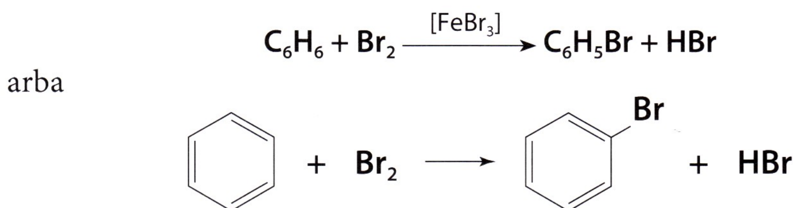
Fizikinės savybės. Benzenas kambario temperatūroje yra specifinio kvapo bespalvis skaidrus skystis, netirpsta vandenyje, už jį lengvesnis. Benzeno lydymosi temperatūra +5,4 °C, virimo temperatūra +80,1 °C. Šaldomas jis lengvai kristalizuojasi.

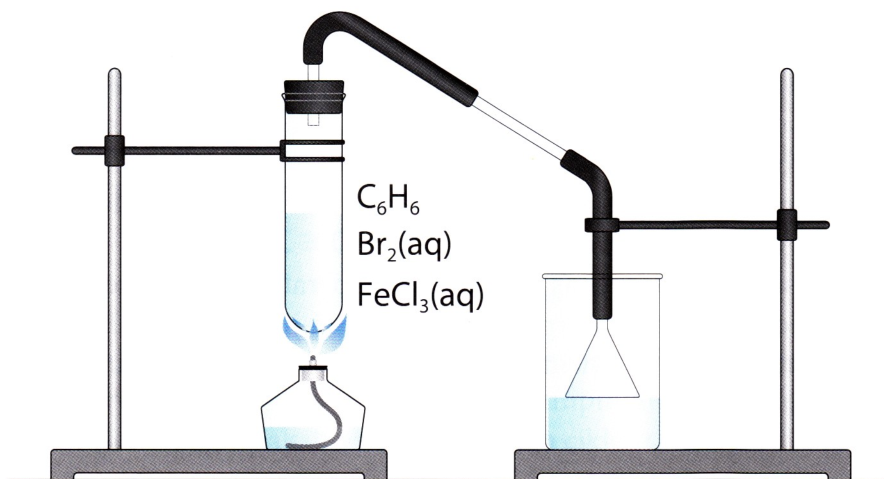
Įdomu. *2005 m. žiemą Kìnijos gamykloje įvyko avarija – benzeno išsiliejo į vandenį. Didelio vandens užteršimo buvo išvengta, nes aplinkos temperatūra buvo neigiama.*

Cheminės savybės. Benzeno ciklinė sistema, kurioje yra bendra 6 elektronų orbitalė, labai stabili, todėl daugelyje aromatinių junginių reakcijų ciklas išlieka. Benzenui būdingos pakaitų̃ ir pri(si)jungìmo reãkcijos, o benzeno homologai gali oksiduotis (daugiau žr. 132 psl.).

Pakaitų̃ reãkcijos pavyzdžiai

1) Aromatiniai angliavandeniliai su bromo vandeniu įprastomis sąlygomis, skirtingai nei alkenai, ***nereaguoja***. Halogeninimas vyksta tik katalizuojant geležies(III) druskomis:

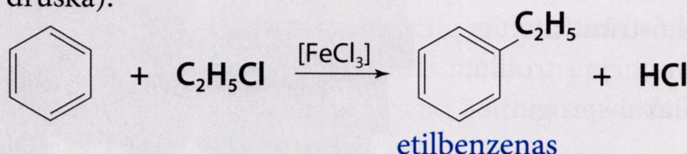




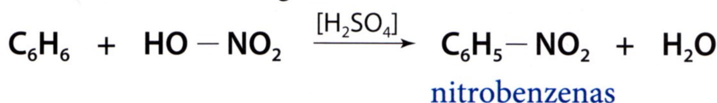
12 pav. Benzeno reakcija su bromu

Lygiai taip benzenas reaguoja ir su chloru.

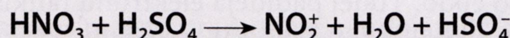
Panašiai vyksta benzeno reakcija su halogenintais alkanais (katalizatorius – geležies(III) druska):



2) ***Nìtrinimas.*** Benzenas reaguoja su koncentruota azoto rūgštimi, kai katalizatorius – koncentruota sieros rūgštis:

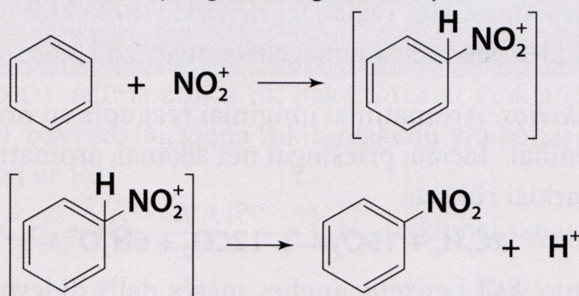


Ši reakcija yra elektrofilinė pakaitų (S_E) reakcija, jos mechanizmas yra sudėtingas. Pirmiausia tarpusavyje reaguoja azoto ir sieros rūgštys (pastaroji yra stipresnė):

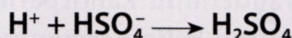


$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_2O + HSO_4^-$$

Susidaręs nitronio katijonas NO_2^+ (elektrofilas – žr. 41 psl.) reaguoja su benzenu ir sudaro nestabilų junginį, šis greitai skyla:

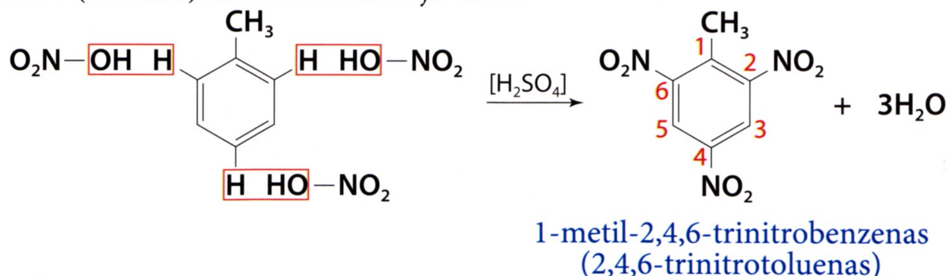


Atskilęs vandenilio jonas reaguoja su hidrosulfato jonu ir susidaro sieros rūgštis:



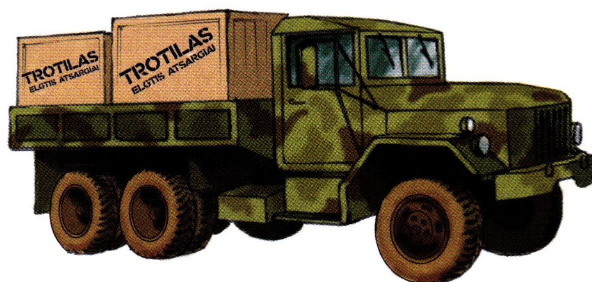
$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

Benzeno homologai su azoto rūgštimi reaguoja lengviau, pavyzdžiui, metilbenzeno (tolueno) nitrinimo reakcija tokia:

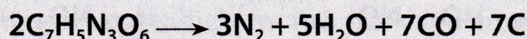


1-metil-2,4,6-trinitrobenzenas
(2,4,6-trinitrotoluenas)

Šis junginys, kurį 1863 m. susintetino I. Vilbrandtas, dar vadinamas 2,4,6-trinitrotoluenù, o karo pramonėje – trotilù, arba tolù. Tai labai sprogi medžiaga.



Trinitrotolueno sprogimo reakcija:



$$2C_7H_5N_3O_6 \longrightarrow 3N_2 + 5H_2O + 7CO + 7C$$

Iš pateiktos metilbenzeno nitrinimo reakcijos matyti, kad benzeno cikle pakeičiami 2, 4 ir 6 padėtyse esantys vandenilio atomai. Tai aiškinama metilo grupės CH_3 poveikiu benzenui. Metilo grupė pastumia $C_{metilo\ gr.}$–$C_{benzeno}$ ryšio elektronų tankį link benzeno ciklo. Todėl padidėja elektronų tankis 2, 4 ir 6 padėtyse, o jose esantys vandenilio atomai lengviau pakeičiami.

Benzeno cikle esantys pakaitai vykstant pakaitų reakcijoms turi didelę įtaką kitų pakaitų vietai šiame cikle. Tačiau tai neįeina į mokyklos organinės chemijos kurso turinį, todėl šios įtakos nenagrinėsime.

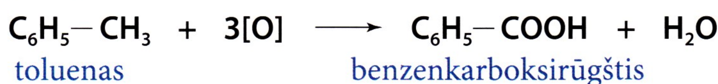
Oksidãcijos reãkcijos. Aromatiniai junginiai reaguoja su oro deguonimi kaip ir kiti angliavandeniliai. Tačiau, priešingai nei alkanai, aromatiniai angliavandeniliai degdami smarkiai rūksta:



$$2C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

Tai aiškinama tuo, kad benzene anglies masės dalis didesnė nei, pavyzdžiui, heksane C_6H_{14}.

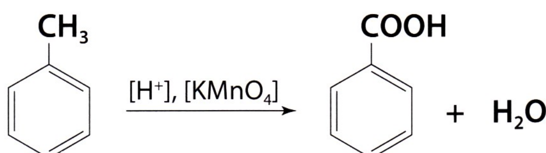
Benzenas nereaguoja su vandeniniu kalio permanganato tirpalu. Tačiau jo homologai oksiduojasi vandeniniu kalio permanganato tirpalu, bet benzeno ciklas lieka nepakitęs:



$$C_6H_5{-}CH_3 + 3[O] \longrightarrow C_6H_5{-}COOH + H_2O$$

toluenas — benzenkarboksirūgštis

arba



Alkanai yra atsparūs oksidatorių poveikiui. Tačiau metilo grupė, esanti tolueno molekulėje, labai lengvai oksiduojasi. Tai galima paaiškinti benzeno ciklo įtaka. Iš tolueno nitrinimo ir oksidacijos reakcijų matyti, kad ne tik metilo grupė daro įtaką benzeno ciklui, bet ir benzeno ciklas metilo grupei (žr. 1.1 skyrių).

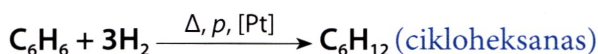
Kadangi bruknių ir spanguolių uogose yra iki 7 % benzenkarboksirūgšties, jos puikiai išsilaiko ir be cukraus.



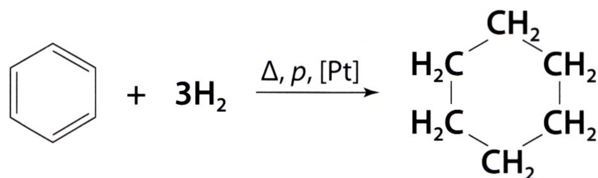
spanguolės

Ši rūgštis ir jos druskos maisto pramonėje naudojamos kaip konservantai. Jie žymimi raide E, pavyzdžiui, benzenkarboksirūgštis žymima E 210. Didelės koncentracijos konservantai gali sukelti vėžines ligas ir yra pavojingi alergiškiems žmonėms.

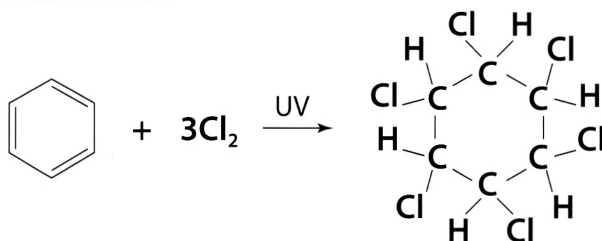
Pri(si)jungìmo reãkcijos. Šios reakcijos vyksta suardžius stabilią benzeno ciklinę sistemą. O tai galima atlikti tik pakaitinus ar veikiant ultravioletiniams spinduliams (UV), pavyzdžiui, viena tokių reakcijų yra benzeno hidrinimas, kai katalizatoriai Pt, Ni ar Pd:



$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{\Delta,\ p,\ [Pt]} C_6H_{12}$$ (cikloheksanas)



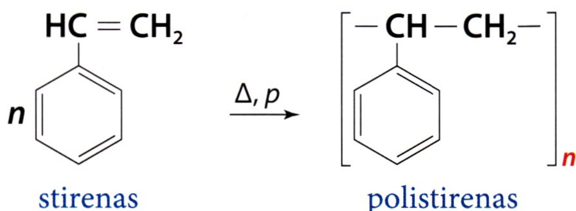
arba benzeno chlorinimas:



1,2,3,4,5,6-heksachlorcikloheksanas

Šis junginys seniau buvo naudojamas kaip insekticidas vabzdžiams naikinti. Dėl kenksmingumo supančiai aplinkai dabar jis uždraustas.

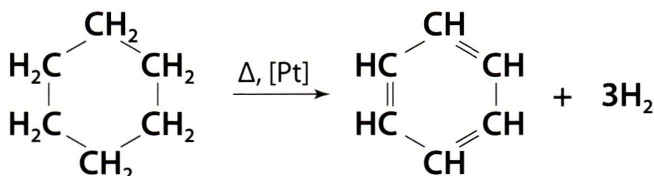
Benzeno darinys stirenas (feniletenas, arba vinilbenzenas) gali polimerizuotis:



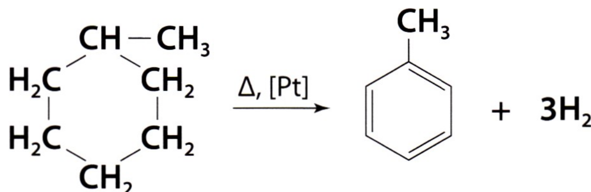
Prisiminkite ***kopolimerizãcijos reãkciją*** (žr. 84 psl.).

Gavimas. Aromatinių angliavandenilių šaltiniai yra akmens anglių koksavimo produktai (degutas ir koksavimo dujos) ir nafta. Benzeną galima gauti

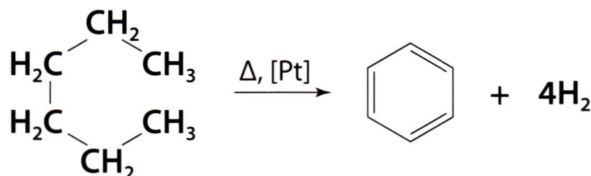
1) dehidrinant naftoje esantį cikloheksaną:



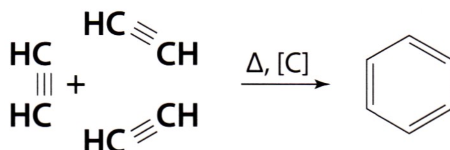
Iš naftoje esančio metilcikloheksano gaunamas metilbenzenas – toluenas:



2) dehidrinant alkanus, pavyzdžiui, heksaną:



3) iš alkinų, atliekant trimerizacijos reakciją, pavyzdžiui, iš etino:



Naudojimas. Benzenas ir toluenas yra organinių medžiagų tirpikliai. Iš benzeno ir tolueno gaminami anilino dažikliai, vaistai, sprogmenys, augalų apsaugos priemonės, plastikai (pavyzdžiui, polistirenas), sintetiniai pluoštai.





13 pav. Vienkartiniai indai iš polistireno ir klijų pieštukai



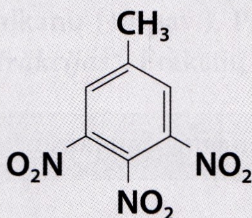
„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

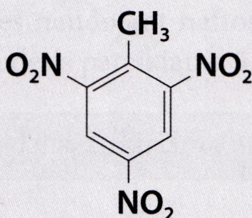
1. Benzeno žiede yra π ryšių sistema. Kiek elektronų yra šioje sistemoje?
2. Parašykite molekulinę formulę
   a) tolueno;
   b) 1-metil-2,4,6-trinitrobenzeno.
3. Parašykite lygtis reakcijų, atitinkančių tokias kitimų schemas:
   a) metanas ⟶ etenas ⟶ etinas ⟶ benzenas $\xrightarrow{CH_3Br}$ metilbenzenas ⟶ benzenkarboksirūgštis;
   b) kalcio karbidas ⟶ etinas ⟶ benzenas ⟶ nitrobenzenas.

4. Toluenas nitrinamas koncentruota azoto rūgštimi, kai katalizatorius – koncentruota sieros rūgštis. Kurio trinitrotolueno izomero susidaro daugiausia? Kodėl?

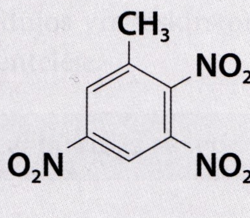
a)



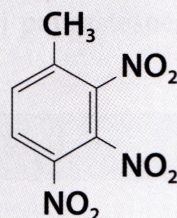
b)



c)



d)



Parašykite molekulinę trinitrotolueno formulę.

5. Sudeginus 3,9 g aromatinio angliavandenilio, susidarė 13,2 g anglies(IV) oksido ir 2,7 g vandens. Nustatykite aromatinio angliavandenilio molekulinę formulę.

6. Iš 6,72 l (n. s.) etino buvo gauta 5 ml benzeno (tankis 0,88 g/ml). Apskaičiuokite benzeno išeigą.

7. Kokią masę 1,2,3,4,5,6-heksachlorcikloheksano galima gauti iš 31,2 g benzeno ir 32 l chloro (n. s.)?

8. Koks oro tūris (n. s.) bus sunaudotas deginant 10,6 g 1,3-dimetilbenzeno?

9. Kai katalizatorius geležies(III) bromidas, reagavo 1 molis bromo ir 39 g benzeno. Pavadinkite gautą junginį ir apskaičiuokite jo masę.

10. Apskaičiuokite 10 % koncentracijos natrio šarmo tirpalo (tankis 1,1 g/ml) tūrį, kurio reikės norint neutralizuoti dujas, išsiskyrusias brominant 31,2 g benzeno (kai katalizatorius geležies(III) bromidas).

11. Kokį tūrį vandenilio (n. s.) galima gauti dehidrinant 490 g metilcikloheksano? Vandenilio išeiga 75 %.

GAMTINIAI ANGLIAVANDENILIŲ ŠALTINIAI

7.1. Gamtinės dujos

Žemės gelmėse yra daug dujų atsargų. Jos plačiai naudojamos, todėl greitai senka. Didžiausių gamtinių dujų šaltinių yra Šiaurės jūroje, JAV, Iranè, Turkmẽnijoje ir Rùsijoje. Dujose daugiausia yra metano (4 lentelė). Kuo didesnė kitų angliavandenilių molinė masė, tuo mažiau jų yra gamtinėse dujose.

4 lentelė. Gamtinių dujų sudėtis (masės %)

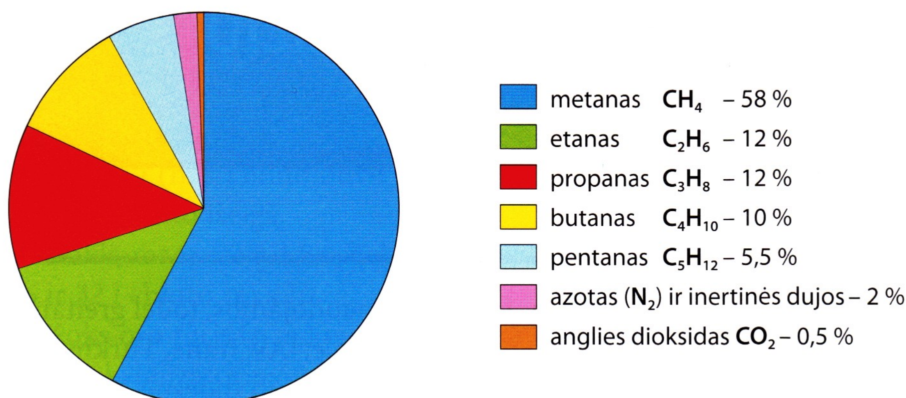
CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2 ir kt.
92–98	0,5–4,0	0,2–1,5	0,1–1,0	~0,2	1,3–2,0

Degant gamtinėms dujoms, išsiskiria daug šilumos, todėl jos naudojamos buityje ruošti maistui ir pramonėje (metalų lydymo krosnyse, katilinėse ir kt.). Gamtinės dujos yra vertinga žaliava chemijos pramonėje. Iš jų gaunamas vandenilis (žr. *metãno konvèrsiją* 55 psl.), etinas (acetilenas), etenas, suodžiai ir kiti produktai.

7.2. Naftos dujos

Naftos dujų randama virš naftos klodų arba ištirpusių (kai slėgis didelis) joje. Vienoje tonoje naftos yra 30–300 m^3 naftos dujų. Prieš keletą dešimtmečių šios dujos buvo deginamos. Tačiau pastaruoju metu jos yra kuras arba chemijos žaliava kitiems junginiams gauti. Naftoje yra mažiau metano, bet daugiau kitų alkanų (14 pav.). Prieš naudojant naftos dujos yra išskirstomos į paprastesnes ***frãkcijas****. Frakcijų sudėtis pateikiama 5 lentelėje.

* ***Frakcija*** – mišinio dalis, atskiriama pagal būdingą savybę.



14 pav. Naftos dujų sudėtis

5 lentelė. Naftos dujų frakcijų apibūdinimas

Frakcijos pavadinimas	Sudėtis	Naudojimas
Dujinis benzinas	Pentano, heksano ir kt. angliavandenilių mišinys	Benzino priedas – lengviau užvesti variklį.
Propano-butano frakcija	Propano ir butano mišinys	Suskystintas naudojamas automobilių kurui ir buityje.
Sausos dujos	Panaši į gamtinių dujų	Naudojamos etinui, vandeniliui ir kt. medžiagoms gauti ir kaip kuras.

7.3. Nafta ir jos perdirbimas

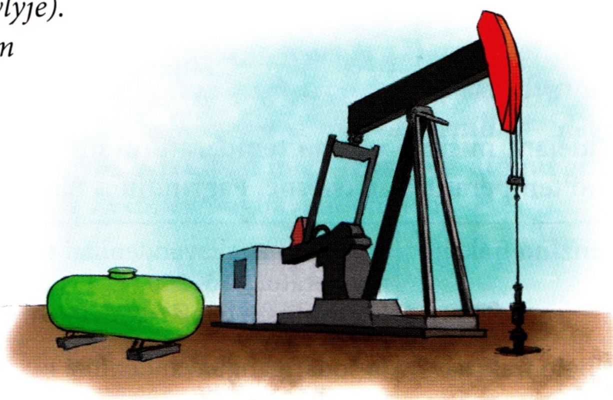
Istorija. Nafta Žemės gelmėse glūdi įvairiame gylyje. Ji užpildo tuštumas tarp uolienų. Naftą žmonės atrado labai seniai, nes tam tikromis sąlygomis ji iškyla į žemės paviršių. Atliekant archeologinius tyrimus prie Eufrãto upės, buvo rasta naftos gavybos pėdsakų, kurių amžius 4000–6000 m. pr. Kr. Nafta tuo metu buvo kuras, o bitumai buvo naudojami statybose ir keliams tiesti. Senóvės Egiptė nafta balzamuodavo mumijas. Kìnijoje naftai išgauti buvo įrengiami bambukinių vamzdžių gręžiniai. Senovės graikų filosofai (Plutarchas ir Dioskoridas) rašė apie naftą, kuri senóvės Graĩkijoje buvo kuras. Šiuolaikinė naftos naudojimo istorija prasideda 1853 m., kai lenkų mokslininkas I. Lukašèvičius išgavo žibalą iš žalios naftos. Pirmas komercinis naftos gręžinys buvo išgręžtas Kanãdoje 1858 m. Vėliau buvo atrasta didelių naftos telkinių JAV, Rùsijoje, Azerbaidžanè, Venesuèloje,

Artimúosiuose Rytuosè (~60 % visų atsargų), Nigèrijoje, Norvègijoje (Šiaurės jūros šelfe). Naftos rasta ir Báltijos jūros šelfe.

Fizikinės savybės. Nafta – aliejaus klampumo tamsios spalvos (nuo šviesiai rudos iki juodos) specifinio kvapo skystis. Nafta neturi pastovios virimo temperatūros, nes yra įvairių angliavandenilių – sočiųjų, ciklinių ir aromatinių – mišinys. Dar joje yra ištirpusių dujų, vandens ir mineralinių druskų. Nafta yra pagrindinė žaliava vidaus degimo variklių degalams, tepalams ir sintetinėms medžiagoms gauti.

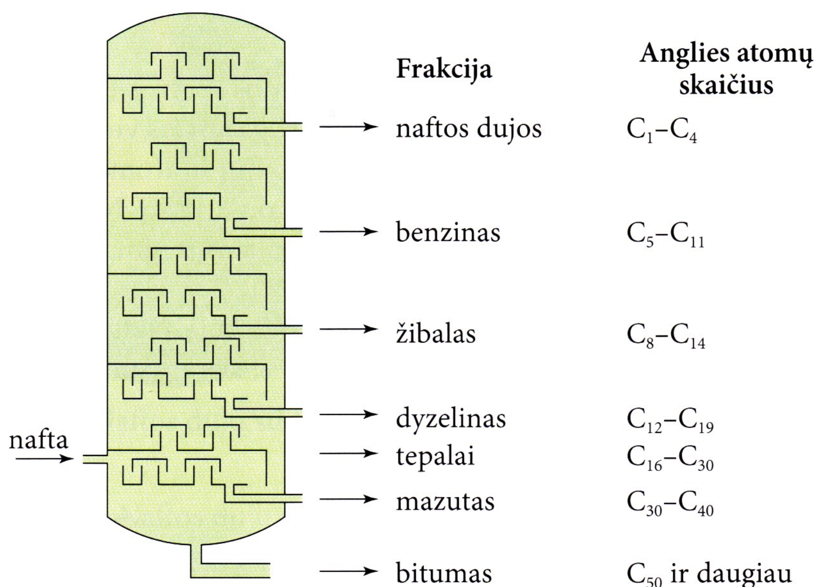
Naftos sudėtis. Įvairių telkinių naftos sudėtis yra skirtinga. Naftos elementinė sudėtis: anglis (C) 82–87 %; vandenilis (H) 12–15 %; siera, azotas, deguonis (S, N, O) 0,5–2 %.

Įdomu. *Lietuvojè naftos aptikta 1949 m. netoli Vìlniaus (226–230 m gylyje). 1968 m. prie Gargždų̃ (1960 m gylyje) atrastas pirmasis pramoninis telkinys. Lietuvõs nafta yra vertinga, nes joje mažai sieros. Naftos bandomasis eksploatavimas Lietuvojè pradėtas 1990 m. Šiuo metu naftos gavybos darbus Lietuvojè vykdo AB „Geonafta“ ir dvi UAB: bendra Lietuvõs ir Švèdijos naftos kompanijos „Svenska Petroleum Exploration“ įmonė „Genčų̃ nafta“, išgaunanti naftą iš Genčų̃ telkinio, ir bendra Lietuvõs ir Dãnijos įmonė „Mìnijos nafta“. Nedidelėje teritorijoje iš žemės gelmių jau išgauta apie 2,5 mln. tonų naftos.*



Naftos perdirbimas. Pirmiausia nafta ***gryninama***: pašalinamos dujos, druskos, vanduo, siera ir mechaninės priemaišos. Vėliau ji kaitinama ir ***distiliãvimo**** kolonoje frakcionuojama. Pirmieji išgaruoja ir pakyla į kolonos viršų angliavandeniliai, jų virimo temperatūra palyginti žema.

* Prisiminkite 8 klasės chemijos kursą: ***distiliãvimas*** – tai mišinių išskirstymo būdas, paremtas skirtinga medžiagų virimo temperatūra.

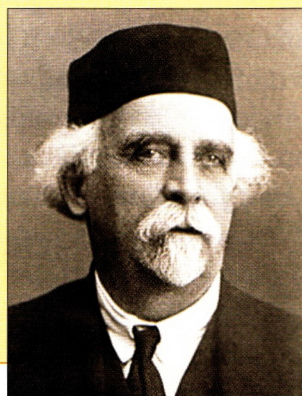


Didėjant mišinio virimo temperatūrai distiliuojami angliavandeniliai, kurių virimo temperatūra aukštesnė. Pagrindinės naftos frakcijos yra šios:

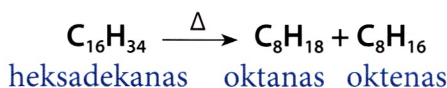
1. **Benzino** frakcija	Ją sudaro angliavandeniliai nuo C_5H_{12} iki $C_{11}H_{24}$. Virimo temperatūra 40–200 °C. Perdirbus šią frakciją, gaunamas įvairių rūšių benzinas: aviacinis, automobilių ir kt.
2. **Žibalo** frakcija	Ją sudaro angliavandeniliai nuo C_8H_{18} iki $C_{14}H_{30}$. Virimo temperatūra 150–250 °C. Ligroinas yra traktorių degalai.
3. **Dyzelino** frakcija	Ją sudaro angliavandeniliai nuo $C_{12}H_{26}$ iki $C_{18}H_{38}$. Virimo temperatūra 180–300 °C. Išvalytas dyzelinas naudojamas kaip lėktuvų, raketų ir traktorių kuras.
4. **Tepalų** frakcija	Ją sudaro angliavandeniliai $>C_{16}H_{34}$. Virimo temperatūra yra didesnė nei 275 °C.
5. **Mazuto** frakcija	Tai naftos distiliavimo liekana (iki 50 % viso naftos kiekio). Ją sudaro angliavandeniliai, turintys $C_{30}–C_{40}$.
6. **Bitumo** frakcija	Tai kieta, klampi naftos distiliavimo liekana, ji naudojama statyboje ir keliams tiesti.

Mazuto frakcija toliau distiliuojama vakuume. Gaunamos tokios frakcijos (pagal virimo temperatūros didėjimą): gazolis (dyzelinis kuras), šeivinis tepalas, mašininė alyva, cilindrų tepalas, vazelinas ir likutis gudronas, jis naudojamas keliams tiesti.

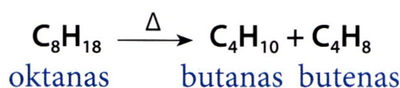
N. Zelinskis (1861–1953) – rusų mokslininkas, 1911 m. atlikęs cikloheksano dehidrinimo į aromatinius junginius reakcijas. Tai leido nustatyti cikloheksaną naftos, benzino ir žibalo frakcijose (1920–1930) ir pramoniniu būdu gauti aromatinius junginius iš naftos. Tuo remiamasi atliekant naftos frakcijų katalizinį riformingą. 1918–1919 m. jis pasiūlė katalizatorius (aliuminio chloridą ar bromidą) benzinui gauti katalizinio naftos krekingo metu.

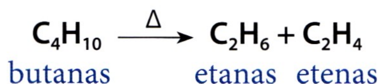


Naftos distiliavimo trūkumas – maža benzino išeiga (ne daugiau kaip 20 %), o benzino oktaninis skaičius (žr. 112 psl.) tik 60. Benzino išeiga didinama iki 65–70 % ilgos grandinės angliavandenilius skaidant į mažesnės santykinės molekulinės masės angliavandenilius. Toks žibalo ir mazuto frakcijų perdirbimas vadinamas ***krèkingu* (*tai aukštesniųjų naftos angliavandenilių skaidymas, kai gaunami mažesnės santykinės molekulinės masės angliavandeniliai – degalai, t. y. įvairių angliavandenilių mišiniai*)**. Krekingo metu trūksta C atomų grandinės ir susidaro paprastesni sotieji ir nesotieji angliavandeniliai:



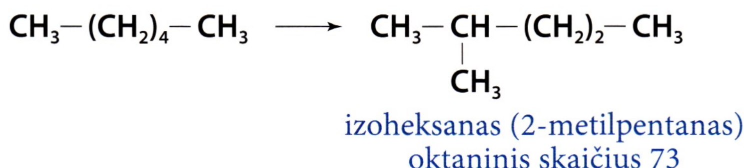
Susidariusios medžiagos irgi gali skilti:





Yra du krekingo būdai: ***tèrminis*** ir ***katalìzinis***. Tai antriniai naftos perdirbimo būdai. ***Terminio krekingo metu*** angliavandenilių molekulės skaidomos 500–550 °C temperatūroje esant 2–7 MPa slėgiui. Kadangi terminis krekingas lėtas, susidaro ***nešakotos C grandinės*** angliavandeniliai. Terminiu krekingu gautame benzine yra sočiųjų ir nesočiųjų angliavandenilių, todėl jis atsparesnis detonacijai nei tiesiogiai distiliuojant naftą gautas benzinas. Tačiau benzine esantys ***nesotieji angliavandeniliai lengvai oksiduojasi ir polimerizuojasi***, todėl ilgiau sandėliuojamas benzinas ***genda***, o naudojančių tokį benziną automobilių varikliai užsiteršia. Oksidacijos ir polimerizacijos reakcijoms sulėtinti į benziną pridedama ***antioksidántų*** (medžiagų, stabdančių oksidaciją).

Katalizinio krekingo metu angliavandenilių molekulės skaidomos atmosferiniame slėgyje ~450 °C temperatūroje, t. y. žemesnėje temperatūroje negu per terminį krekingą. Taip sunaudojama mažiau šiluminės energijos. Tačiau katalizinis krekingas greitesnis, nes naudojamas aliumosilikatų katalizatorius. Angliavandenilių molekulės ne tik skyla, bet ir ***izomerizuojasi***, t. y. susidaro ***šakotos C atomų grandinės*** angliavandeniliai:



izoheksanas (2-metilpentanas)
oktaninis skaičius 73

Todėl katalizinio krekingo metu gautas benzinas yra **atsparesnis detonacijai.** Katalizinio krekingo benzine nesočiųjų angliavandenilių yra mažiau (daugiausia tik C_3 ir C_4) ir jame ***nevyksta oksidacija bei polimerizacija***, todėl sandėliuojamas benzinas ne taip genda.

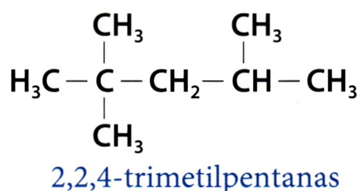
Įdomu. *Pirmąjį pramoninį naftos nepertraukiamo krekingo įrenginį 1891 m. sukūrė rusų inžinierius V. G. Šuchovas. 1918 m. jo inžinerinius pasiūlymus pritaikė amerikietis U. Bartonas.*

7.4. Benzino detonacija

Automobilio variklyje benzino ir oro mišinys suspaudžiamas. Tačiau ne visų rūšių benzinas vienodai atlaiko didelį spaudimą. Kai kurių rūšių benzinas spaudžiamas pradeda nepaprastai greitai degti sprogindamas – vyksta ***detonãcija****.
Neatspariausi detonacijai yra nešakotos grandinės alkanai.

* ***Detonãcija*** – savaiminis oro ir degalų mišinio užsidegimas karbiuratoriniame vidaus degimo variklyje.

Šakotos grandinės, nesotieji ir aromatiniai angliavandeniliai atsparesni detonacijai. Detonacinio atsparumo kokybę apibūdina ***oktãninis skaĩčius***. Izooktano (2,2,4-trimetilpentano) oktaninis skaičius lygus 100, o heptano – 0:



2,2,4-trimetilpentanas



heptanas

Oktaninis skaičius nusako benzino savybę vidaus degimo variklyje sudegti nedetonuojant. Kuo šis rodiklis aukštesnis, tuo variklio suspaudimo laipsnis ir galia didesni. Pagal oktaninį skaičių benzinas skirstomas į rūšis, pavyzdžiui, A-95 rūšies benzinas yra toks, kurio detonacinės savybės yra kaip mišinio, sudaryto iš izooktano 95 masės dalių ir oktano 5 masės dalių. Oktaniniam skaičiui padidinti į benziną dedama priedų. Seniau naudotas tetraetilšvinas $Pb(C_2H_5)_4$ (100 g vienai tonai benzino). Toks benzinas buvo vadinamas ***etiliúotu***. Tačiau šis priedas ekologiškai žalingas, todėl dabar kaip antidetonatorius naudojamas ciklopentadienilpentakarbonilomanganas $C_5H_5Mn(CO)_5$. Taip galima gauti benziną, kurio oktaninis skaičius 135. Perspektyviausi antidetonatoriai yra šakotos anglies atomų grandinės eteriai. Jei benzino rūšies užrašas baigiasi raide E, vadinasi, jis yra be tetraetilšvino. Šiuo metu visų rūšių benzinas, pagamintas „Mažeĩkių naftoje“, yra ***neetiliúotas*** ir visiškai atitinka Eurõpos Sájungos standartus.

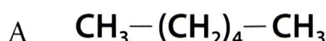


Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

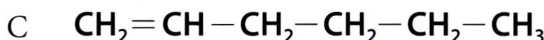


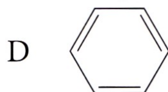
„Organinė chemija“ ir „Chem 3D“

1. Kurio junginio nerandama naftoje?

A 

B 

C 

D 

2. Koks anglies(IV) oksido tūris (n. s.) ir kokia jo masė susidarys sudeginus 5 molius oktano?

3. Kokia masė ir tūris anglies(IV) oksido išmesta į atmosferą, jei automobilis 100 km sunaudojo 6 l (tankis 0,85 g/ml) A-95 benzino?

4. Kodėl naftos dujas chemijos pramonėje naudingiau naudoti ne kaip kurą, o kaip žaliavą?

ALKOHOLIAI

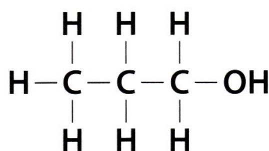
Alkohòliai – tai organiniai junginiai, kuriuose yra viena ar kelios hidroksigrupės (–OH).

8.1. Vienhidroksiliai alkoholiai

Vienhidroksìliai alkohòliai – angliavandenilių junginiai, kurių molekulėse vienas vandenilio atomas pakeistas hidroksigrupe.

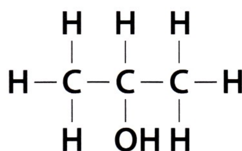
Kai alkoholiuose atomų alkoholių **funkcinė grupė*** **–OH** yra susijungusi su pirminiu anglies atomu (žr. 15 psl.), alkoholis vadinamas ***pirminiù***, pavyzdžiui, $CH_3–CH_2OH$ (etanolis). Kai funkcinė –OH grupė yra susijungusi su antriniu anglies atomu, alkoholis vadinamas ***antriniù***, pavyzdžiui, $CH_3CH(CH_3)OH$ (2-propanolis). Kai –OH grupė susijungusi su tretiniu anglies atomu, tai alkoholis – ***tretȉnis***, pavyzdžiui, $C(CH_3)_3OH$ (2-metil-2-propanolis). Toliau pateikta alkoholių, kurių struktūra pavaizduota nesutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis, pavyzdžiai:

pirminis alkoholis



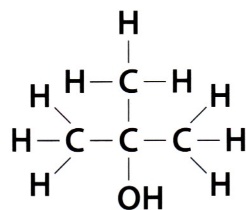
1-propanolis

antrinis alkoholis



2-propanolis

tretinis alkoholis



2-metil-2-propanolis

* Prisiminkite: ***fùnkcine grupè*** vadinama atomų grupė, lemianti būdingas atitinkamos junginių klasės chemines savybes.

Svarbu! ***Pirminiai alkoholiai nėra antrinių alkoholių homologai.***

Bendroji vienhidroksilių alkoholių formulė $\mathbf{C_nH_{2n+1}OH}$ arba **ROH**, kur R – sočiojo angliavandenilio pakaitas. Bendrojoje formulėje ***n*** – sveikasis skaičius, rodantis anglies atomų skaičių angliavandenilyje.

Nomenklatūra. Pagal IUPAC nomenklatūrą alkoholių pavadinimai sudaromi iš atitinkamų angliavandenilių pavadinimų, juose pakeičiant priesagą *-an-* į *-ol-*. Pavadinimo pradžioje skaičiumi nurodomas C atomas, prie kurio yra alkoholių funkcinė grupė. Pirminių vienhidroksilių alkoholių homologai pateikti lentelėje.

Molekulinė formulė	Sutrumpinta struktūrinė formulė	Pavadinimas	$t_{vir.}$, °C
CH_3OH	$CH_3–OH$	Metanolis	64,2
C_2H_5OH	$CH_3–CH_2–OH$	Etanolis	78,3
C_3H_7OH	$CH_3–(CH_2)_2–OH$	1-propanolis	97,4
C_4H_9OH	$CH_3–(CH_2)_3–OH$	1-butanolis	117,7
$C_5H_{11}OH$	$CH_3–(CH_2)_4–OH$	1-pentanolis	137,8
$C_6H_{13}OH$	$CH_3–(CH_2)_5–OH$	1-heksanolis	157,5
$C_7H_{15}OH$	$CH_3–(CH_2)_6–OH$	1-heptanolis	176,0
$C_8H_{17}OH$	$CH_3–(CH_2)_7–OH$	1-oktanolis	196,2

Kai kuriems alkoholiams technikoje ir buityje plačiai taikomi ir trivialieji pavadinimai, pavyzdžiui, etanolis ($\omega_{etanolio}$ ~96 %) dažnai dar vadinamas ***spìritu***.

Izomerija. Vienhidroksiliams alkoholiams būdinga C atomų grandinės (skeleto), funkcinės grupės grandinės ir tarpklasinė izomerijos.

C atomų grandinės (skeleto) izomerijos pavyzdžiai:

linijinė $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 1-butanolis

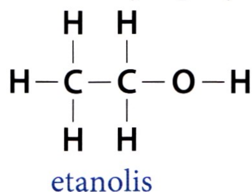
šakota $(CH_3)_2CHCH_2OH$ 2-metil-1-propanolis

Funkcinės grupės C atomų grandinėje pavyzdžiai:

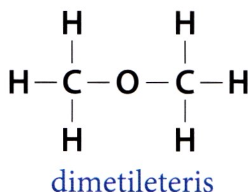
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 1-butanolis

$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ 2-butanolis

Tarpklasinės izomerijos pavyzdžiai:



etanolis



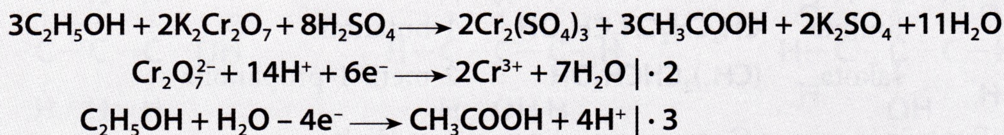
dimetileteris

Paplitimas gamtoje ir poveikis žmogui. Etanòlis – tai žinduolių ir žmonių organizmuose vykstančių reakcijų produktas. Alkoholio nevartojančio žmogaus organizme normali etanolio koncentracija kraujyje kinta nuo 0,001 iki 0,1 g/l (vadinasi, etanolis yra ***endogèninė***, t. y. gaminama organizmo, medžiaga). Todėl kai kuriose šalyse vairuotojas laikomas blaivus, jei etanolio koncentracija kraujyje yra ne didesnė kaip 0,2 promilės ‰ (***pròmilė – tūkstantoji dydžio dalis***). Etanolio yra daugelyje nealkoholinių gėrimų, pavyzdžiui, nedidelės koncentracijos vaisių sultyse, kefyre, giroje ir kt. Kai kurių alkoholių, pavyzdžiui, benzilo alkoholio $C_6H_5CH_2OH$, yra gėlėse.

Alkoholio vartojimas dideliais kiekiais yra pavojingas žmogaus organizmui. Nevartojančius alkoholio žmones gali ištikti alkoholinė koma (sutrinka kvėpavimas ir kraujotaka) išgėrus tik 200 g spirito (0,5 l degtinės). Medikai teigia, kad 4,5–5,0 g/l (4,5–5,0 promilės ‰) alkoholio dozė žmogaus kraujyje daugeliui yra mirtina. Ši dozė atitinka 300 ml 96 % koncentracijos alkoholio. Dažnai vartojantys alkoholį žmonės ilgainiui suserga alkoholizmù. Etanolis yra kepenų, širdies, nervų ir lytinių ligų priežastis.

Metanòlis labai nuodingas junginys. Išgėręs jo tik 2 g, žmogus gali apakti, o nuo 40 g mirti. Pagal kvapą, skonį ir išvaizdą metanolis labai panašus į etanolį. Jis dažniausiai naudojamas pramonėje (pavyzdžiui, kaip tirpiklis šilko, biodyzelino (metilesterio) gamyboje). Apsinuodijimo metanoliu priešnuodis – etanolis.

Įdomu. *Etanolio koncentracija žmogaus kraujyje nustatoma iškvepiant orą į alkotesterį. Jeigu iškvepiamame ore yra alkoholio garų, įvyksta reakcija: oranžinis kalio dichromatas virsta žalios spalvos chromo(III) sulfatu:*



$$3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \mid \cdot 2$$

$$C_2H_5OH + H_2O - 4e^- \longrightarrow CH_3COOH + 4H^+ \mid \cdot 3$$

Apskaičiuokite etanolio masės dalį tirpale, jeigu 10 g alkoholio tirpalo oksiduoti reikia 20 ml 0,025 mol/l $K_2Cr_2O_7$ tirpalo.

Sprendimas

$K_2Cr_2O_7$ tirpalo koncentracija: $0{,}020\ l \cdot 0{,}025\ mol/l = 0{,}0005\ mol = 5 \cdot 10^{-4}\ mol$

3 mol alkoholio reaguoja su 2 mol $K_2Cr_2O_7$

x mol alkoholio – su 0,00005 mol $K_2Cr_2O_7$ $\quad x = 0{,}00075\ mol = 7{,}5 \cdot 10^{-4}\ mol$

Gryno etanolio masė lygi:

$m(C_2H_5OH) = 46\ g/mol \cdot 0{,}00075\ mol = 0{,}0345\ g = 3{,}45 \cdot 10^{-2}\ g$

Etanolio masės dalis (%) tirpale:

$$\omega(C_2H_5OH) = \frac{0{,}0345\ g}{10\ g} \cdot 100\ \%$$

$$\omega(C_2H_5OH) = 0{,}345\ \% = 3{,}45 \cdot 10^{-1}\ \%$$

Fizikinės savybės. Vienhidroksiliai sotieji pirminiai alkoholiai su trumpa anglies atomų grandine – skysčiai, o aukštesnieji, t. y. didesnės santykinės molekulinės masės, pavyzdžiui, $C_{12}H_{25}OH$, – kietosios medžiagos. ***Didėjant alkoholių santykinei molekulinei masei, didėja jų virimo temperatūra*** (žr. 6 lentelę).

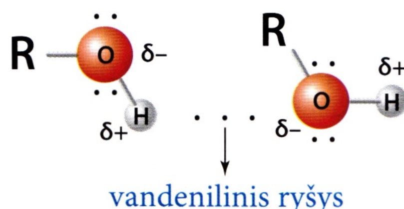
Alkoholių virimo temperatūra taip pat yra daug aukštesnė negu panašios santykinės molekulinės masės atitinkamų angliavandenilių. Šį reiškinį galima paaiškinti cheminių ryšių tarp molekulių, vadinamų ***vandenìliniais***, susidarymu.

Vandenìlinis ryšỹs yra ryšys tarp molekulių (vienodų arba skirtingų). Jis susidaro tarp vienos molekulės vandenilio atomo ir kitos molekulės didesnio elektrinio neigiamumo (O, N, F, Cl ar S) atomo.

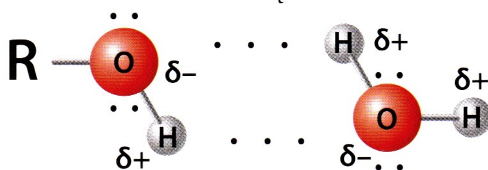
6 lentelė. Panašios molinės masės alkanų, eterių ir alkoholių virimo temperatūra

Junginių klasė	Pavadinimas	Formulė	Santykinė molekulinė masė	$t_{vir.}$, °C
Alkanai	Propanas	C_3H_8	44	–42,1
	Pentanas	C_5H_{12}	72	36,1
	Heptanas	C_7H_{16}	100	98,4
Eteriai	Dimetileteris	CH_3OCH_3	46	–24,9
	Dietileteris	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	74	34,6
	Dipropileteris	$(CH_3CH_2CH_2)_2O$	102	89,6
Alkoholiai	Etanolis	CH_3CH_2OH	46	78,2
	Butanolis	$CH_3(CH_2)_3OH$	74	117,7
	Heksanolis	$CH_3(CH_2)_5OH$	102	157,5

Kadangi deguonies elektrinis neigiamumas didesnis negu vandenilio (atitinkamai 3,5 ir 2,1), deguonis alkoholių ir vandens molekulėse įgyja dalinį neigiamąjį krūvį δ– (žr. 28 psl.). Todėl vandenilinis ryšys gali susidaryti tarp alkoholio molekulių



ir tarp alkoholio bei vandens molekulių:



Vandeniliniai ryšiai tarp alkoholių ir vandens molekulių susidaro dėl deguonies atomo laisvųjų elektronų porų: deguonies atomas gali sudaryti ryšį su kitos molekulės vandenilio atomu, turinčiu nedidelį teigiamąjį krūvį. Vandenilinis ryšys apie ~10 kartų silpnesnis už kovalentinį, tačiau dėl jo poveikio alkoholiai verda aukštesnėje temperatūroje nei atitinkami panašios molinės masės angliavandeniliai.

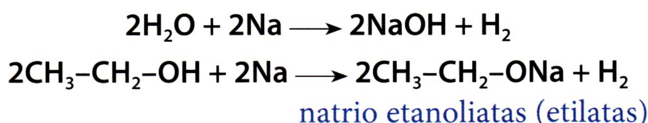
Metanolis, etanolis ir propanolis vandenyje tirpsta neribotai, o kitų vienhidroksilių alkoholių tirpumas daug mažesnis. Didesnės santykinės molekulinės masės alkoholiai ($C_{11}H_{23}OH$) vandenyje netirpsta. Vadinasi, didėjant pakaito santykinei molekulinei masei, mažėja alkoholių tirpumas.

Įdomu. *Sumaišius 50 ml (96 %) etanolio ir 50 ml distiliuoto vandens, bendras tirpalo tūris tėra 96,4 ml. Tūrio sumažėjimą galima paaiškinti vandenilinio ryšio tarp etanolio ir vandens molekulių susidarymu. Dėl šio ryšio etanolio ir vandens molekulės priartėja viena prie kitos ir bendras tūris sumažėja.*

Cheminės savybės

1. Vienhidroksiliams alkoholiams nebūdingos nei bazinės, nei rūgštinės savybės. Todėl ***alkoholių vandeniniuose tirpaluose indikatorių spalva nesikeičia***.

2. Aktyviųjų metalų reakcijos su alkoholiais vyksta panašiai kaip ir aktyviųjų metalų reakcijos su vandeniu:



$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

$$2CH_3{-}CH_2{-}OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3{-}CH_2{-}ONa + H_2$$

natrio etanoliatas (etilatas)

Susidarantys metalų ir alkoholių junginiai yra ***drùskos***. Jų bendras pavadinimas – ***alkoholiãtai***.

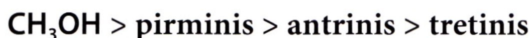
Šarminių metalų alkoholiatai reaguoja su vandeniu ir gaunamas alkoholis:



$$CH_3{-}CH_2{-}ONa + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH + NaOH$$

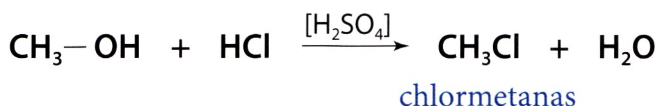
Reakcija tarp alkoholio ir NaOH nevyksta.

Su šarminiais metalais aktyviausiai reaguoja metanolis. Alkoholių, reaguojančių su šarminiais metalais, aktyvumas mažėja tokia kryptimi:



3. Alkoholiai reaguoja su rūgštimis. Reakcijos gali vykti įvairiai.

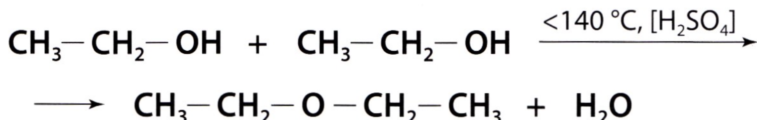
a) Jei yra koncentruotos sieros rūgšties, alkoholiai reaguoja su vandenilio halogenidų rūgštimis:



b) Aukštoje temperatūroje, jei yra koncentruotos sieros rūgšties, alkoholiai dehidratuojasi, pavyzdžiui:

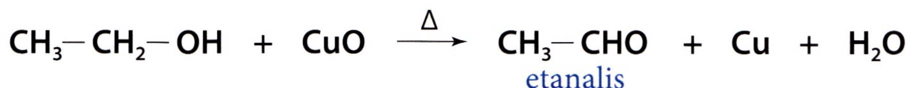


c) Esant alkoholio ir koncentruotos sieros rūgšties pertekliui, bet mažesnei nei 140 °C temperatūrai, susidaro ***èteriai***, kurių bendroji formulė **R–O–R**:



Susidaro dietileteris, jo formulę galima užrašyti $CH_3–CH_2–O–CH_2–CH_3$ arba $(CH_3CH_2)_2O$.

4. Vienhidroksiliai alkoholiai lengvai ***oksiduojasi***. Oksiduojantis pirminiams alkoholiams, susidaro aldehidai:

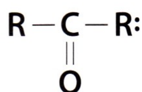


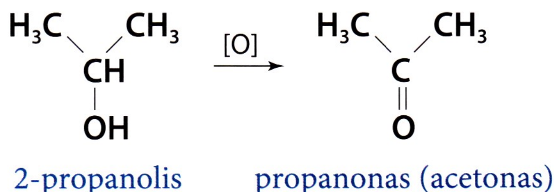
Šios reakcijos metu jaučiamas aštrus aldehido kvapas, o įkaitintos varinės vielos su pilkšvai juoda CuO apnaša spalva keičiasi į rausvą.

Stiprūs oksidatoriai ($KMnO_4$ ar $K_2Cr_2O_7$) ***pirminiùs alkoholiùs*** oksiduoja į aldehidus, o šie oksiduojasi į karboksirūgštis:

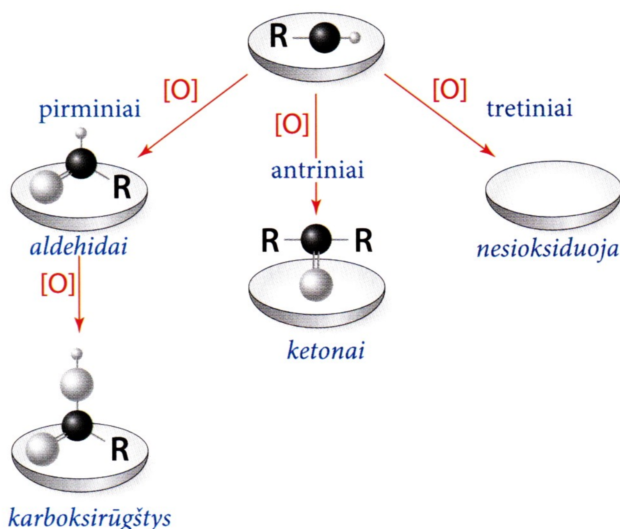


Oksiduojant antrinius alkoholius, susidaro ***ketònai***, jų bendroji formulė yra

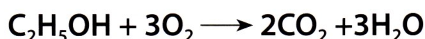




Alkoholių oksidavimą apibendrina schema:



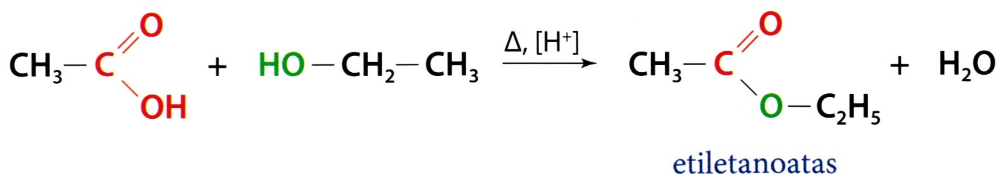
Alkoholiai ore dega (visiška oksidacija) melsva liepsna:



$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Alkoholių degimo reakcijos metu išsiskiria šiluma.

5. Alkoholiai reaguodami su karboksirūgštimis sudaro ***èsterius***, jų bendroji formulė **R — CO — O — R**:



Smulkiau esterifikacijos reakcijos ir sąlygos bus nagrinėjamos skyriuje „Esteriai“.

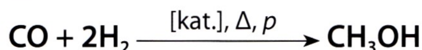
Gavimas

1. Laboratorijoje alkoholius galima gauti halogenintus angliavandenilius veikiant natrio, kalio ar kalcio ***hidroksidų vandeniniais tirpalais***:



$$C_5H_{11}Cl + KOH \longrightarrow C_5H_{11}OH + KCl$$

2. Pramonėje metanolis gaunamas aukštoje temperatūroje naudojant Cu, ZnO katalizatorius ir slėgį:



$$CO + 2H_2 \xrightarrow{[kat.],\ \Delta,\ p} CH_3OH$$

Taip metanolis gaminamas „Achemos“ bendrovėje.

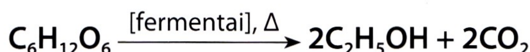
3. Etanolį galima gauti iš eteno. Prisiminkite alkenų hidratacijos reakciją.

Jei naudojama praskiesta sieros (H_2SO_4) ar ortofosforo (H_3PO_4) rūgštis arba kiti katalizatoriai, temperatūra ir slėgis, vyksta eteno hidratacijos reakcija:



$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{[kat.],\ \Delta} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

4. Etanolis gaunamas iš gliukozės alkoholinio rūgimo metu. Tai seniausias etanolio gavimo būdas. Reakcija vykdoma beorėje aplinkoje naudojant fermentus (pavyzdžiui, mieles), kurie yra organiniai katalizatoriai:



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{[fermentai],\ \Delta} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Vėliau žmonės išmoko etanolį gauti iš krakmolo turinčių medžiagų (žr. 186 psl.): naudojant fermentus krakmolas hidrolizuojamas iki gliukozės, ši rauginama, ir gaunamas etanolis.

Daug etanolio gaminama iš medienos (žr. 190 psl.) hidrolizuojant celiuliozę ir rauginant susidariusią gliukozę. Taip iš 1 t medžio pjuvenų pagaminama ~200 l etanolio. Tiek pat etanolio galima gauti iš 0,7 t grūdų ar 1,5 t bulvių.

Naudojimas. Etanolis naudojamas kaip tirpiklis. Jis yra pradinis junginys gaminant vaistus, lakus, kvapiąsias medžiagas. Naudojamas kaučiukui gaminti, medicinoje dezinfekcijai, o kai kuriose šalyse jis yra degalai. Pasaulyje 68 % viso pagaminamo etanolio sunaudojama degalams, gėrimams gaminti (11 %) ir kitose pramonės šakose (21 %). Daugiausia bioetanolio (65 %) pagaminama Amèrikos žemyne (Brazìlijoje, JAV). Brazìlijoje pagrindinė bioetanolio žaliava yra cukranendrės, o JAV – grūdai. Į benziną įterpus iki 15 % etanolio, pagerėja degalų savybės, į aplinką patenka mažiau teršalų. Etanolis – nuodinga medžiaga, lengvai patenkanti į kraują ir sukelianti žmogui įvairių organų ligas.

Įdomu. *JAV mokslininkai įspėja, kad etanoliu varomi automobiliai dar labiau kenkia žmonių sveikatai nei benziną naudojančios mašinos. Kompiuteriniu modeliavimu buvo sukurti du 2020 m. scenarijai (kai 10 % transporto priemonių turėtų būti varomos bioetanoliu). Pirmuoju atveju visas transportas varomas benzinu, antruoju – E-85. Tai degalų mišinys, kurio 85 % sudaro etanolis ir 15 % benzinas.* ***Antruoju atveju kai kur JAV stipriai padaugėtų ozono – žmogaus kvėpavimo sistemai žalingo teršalo. Padidėjusi tarša kasmet JAV nusineštų 200 gyvybių, vien Los Andžele dėl to mirtų apie 120 žmonių.*** *Nors naudojant etanolį siekiama sumažinti atmosferoje kancerogeninių medžiagų, tačiau kitų teršalų tuo pačiu metu taip padaugėja, kad žmogaus sveikatai kyla ne mažesnis pavojus – daugėja mirčių dėl kvėpavimo sutrikimų ir astmos priepuolių.*

Denatūruotas alkoholis vartoti netinkamas, todėl jis dažomas spalvą suteikiančiais dažikliais. Iš metanolio gaminamas formaldehidas, o etanolis ir pentanolis naudojami parfumerijoje.

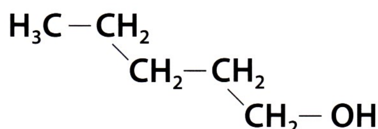
„Organinė chemija" ir „Chem 3D"



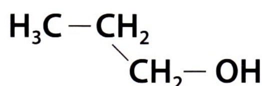
Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Kurios iš pateiktų formulių yra 1-butanolio homologų ir izomerų formulės?

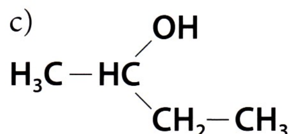
a)



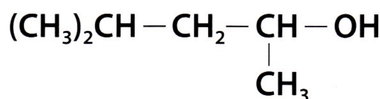
b)



c)



2. Kaip pagal IUPAC nomenklatūrą vadinamas šis junginys?



A 4-metil-2-pentanolis

B 2-metil-4-pentanolis

C 1,3-dimetil-2-butanolis

D 2,4-dimetil-4-butanolis

3. Parašykite alkoholio, kurio formulė $C_4H_{10}O$, izomerų sutrumpintas struktūrines formules ir pavadinimus pagal IUPAC nomenklatūrą.

4. Parašykite sutrumpintas struktūrines formules alkoholių, kurių pavadinimai tokie:

a) 2,4-dimetil-2-pentanolis;
b) 2,2-dimetilcikloheksanolis;
c) 5,5-dietil-1-heptanolis;
d) 3-etil-3-heksanolis.

5. Parašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:

a) kalcio karbidas $\longrightarrow$ etinas $\longrightarrow$ etenas $\longrightarrow$ etanas $\longrightarrow$ brometanas $\longrightarrow$ etanolis;
b) metanas $\longrightarrow$ etenas $\longrightarrow$ etanolis $\longrightarrow$ 1,3-butadienas $\longrightarrow$ divinilinis kaučiukas;
c) 1-propanolis $\longrightarrow$ 1-chlorpropanas $\longrightarrow$ heksanas $\longrightarrow$ benzenas $\longrightarrow$ anglies(IV) oksidas.

6. Nustatykite alkoholio molekulinę formulę, jei anglies, vandenilio ir deguonies jame atitinkamai yra 52,18 %, 13,04 % ir 37, 78 %.

7. Kiek gramų druskos susidarys sureagavus 6 g kalio ir 15 g 1-propanolio?

8. Reaguojant 2 m^3 anglies(II) oksido su 5 m^3 vandenilio susidaro 2,04 kg metanolio. Apskaičiuokite reakcijos išeigą.

9. Šarminiam metalui reaguojant su 46,25 g vienhidroksilio alkoholio išsiskiria 7 l (n. s.) vandenilio. Pavadinkite alkoholį ir parašykite jo izomerus. Koks šio alkoholio santykinis tankis oro atžvilgiu?

10. Deginant 4,6 g organinio junginio, kurio garų santykinis tankis vandenilio atžvilgiu 23, susidaro 4,48 l (n. s.) anglies(IV) oksido ir 5,4 vandens. Pavadinkite šį junginį ir parašykite jo sutrumpintą struktūrinę formulę.

11. Dujos, gautos sudeginus 14,2 g metanolio ir etanolio mišinio, praleistos pro kalkių vandenį. Iškrito 50 g nuosėdų. Apskaičiuokite metanolio masės dalį procentais alkoholių mišinyje.

8.2. Polihidroksiliai alkoholiai

***Polihidroksìliai alkohòliai* – tai organiniai junginiai, kurių molekulėse yra kelios hidroksigrupės, sujungtos su angliavandenilio pakaitais R. Jei kelios hidroksigrupės sujungtos su vienu ir tuo pačiu C atomu, toks alkoholis nepatvarus.**

Vieni iš paprasčiausių polihidroksilių alkoholių yra 1,2-etandiolis (etilenglikolis) ir 1,2,3-propantriolis. Polihidroksiliams alkoholiams technikoje ir buityje pavadinti plačiai vartojami ir trivialieji pavadinimai, pavyzdžiui:

	H_2C-CH_2 HO OH	$H_2C-CH-CH_2$ HO OH OH	$H_2C-CH-CH-CH-CH_2$ HO OH OH OH OH
IUPAC nomenklatūros pavadinimas	1,2-etandiolis	1,2,3-propantriolis	1,2,3,4,5-pentanpentanolis
Trivialusis pavadinimas	Etilenglikolis	Glicerolis	Ksilitolis

Polihidroksiliams alkoholiams būdinga funkcinių grupių tarpusavio padėties izomerija:



Fizikinės savybės. 1,2-etandiolis ir 1,2,3-propantriolis – tai bespalviai, tiršti, gerai vandenyje tirpstantys, salsvo skonio skysčiai. Gerą tirpumą galima paaiškinti vandenilinių ryšių tarp polihidroksilių alkoholių ir vandens molekulių susidarymu. **Parašykite vandenilinių ryšių tarp 1,2-etandiolio ir vandens molekulių susidarymo schemą. Kiek iš viso susidaro vandenilinių ryšių?**

1,2-etandiolis nuodingas. Dažniausiai jis įeina į antifrizo* sudėtį. Glicerolis nenuodingas. Tai pagrindinis rankų kremo, muilo komponentas. 1,2-etandiolis (etilenglikolis) verda 197,6 °C temperatūroje, o 1,2,3-propantriolis 290 °C temperatūroje.

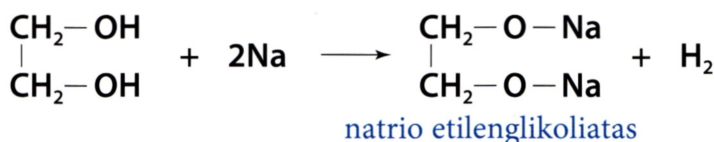


**Antifrìzas* – medžiaga, pažeminanti skysčių užšalimo temperatūrą.

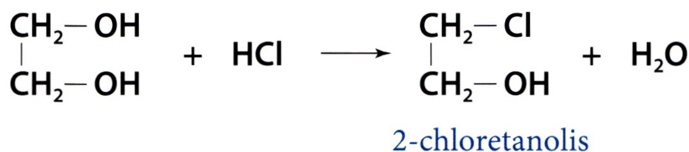
Įdomu. *2007 m. australų gydytojai italui, apsinuodijusiam dideliu kiekiu etilenglikolio, naudojamo antifrizui gaminti, suleido į kraują degtinės, kad šis išgyventų. Gydytojai sunaudojo visas gryno alkoholio, įprasto priešnuodžio tokiais atvejais, atsargas. Intensyviosios terapijos skyriuje pacientui tris dienas kas valandą sulašindavo 30 g degtinės. Laimė, pacientas beveik visą laiką buvo dirbtinai sukeltos komos būsenos. Kai jis nubudo, pagirios jau buvo praėjusios. Pažymėtina, kad ligoninės administratoriai buvo labai supratingi, kai medikai paprašė dėžės degtinės.*

Cheminės savybės

1. Polihidroksiliai alkoholiai, kaip ir vienhidroksiliai alkoholiai, reaguoja su šarminiais metalais ir vandenilio halogenidų rūgštimis, pavyzdžiui:

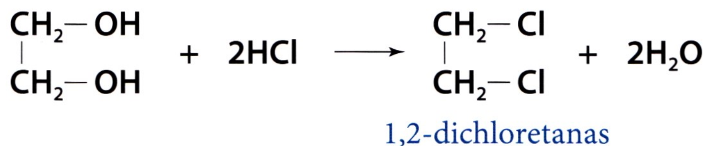


natrio etilenglikoliatas



2-chloretanolis

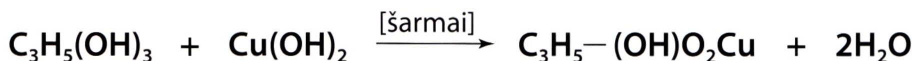
O esant vandenilio halogenidų rūgšties pertekliui:



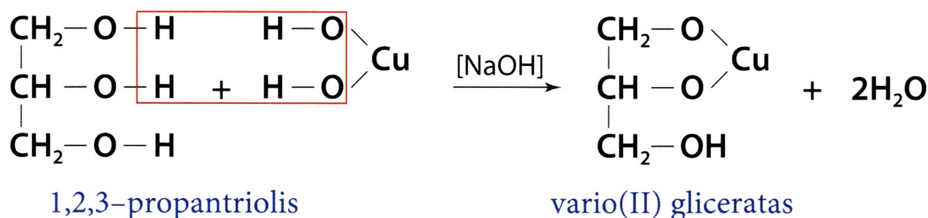
1,2-dichloretanas

2. Polihidroksiliams alkoholiams būdingos ypatingos cheminės savybės.

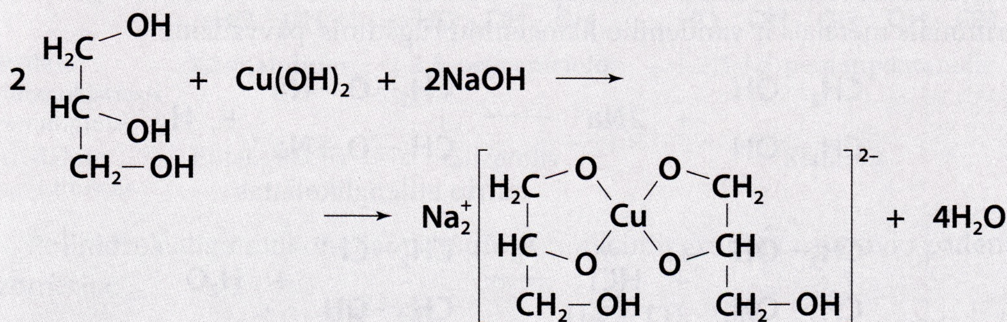
a) Esant šarmų pertekliui, jie reaguoja su šviežiai pagamintu vario(II) hidroksidu:



Susidaro vario(II) gliceratas – druska, kurios pavadinimo priesaga ***-at-***, o galūnė ***-as***. Tai polihidroksilių alkoholių kokybinė reakcija: žydros spalvos drebučiai ištirpsta, o tirpalas tampa ryškiai mėlynos spalvos. Tą pačią reakciją galima parašyti ir kitaip (organiniai junginiai rašomi sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis), pavyzdžiui, 1,2,3-propantriolio:



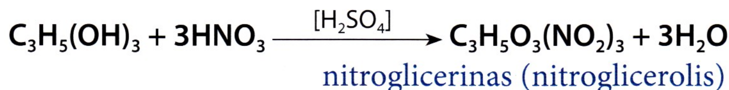
Iš tikrųjų ši reakcija yra sudėtingesnė, nes esant šarmų pertekliui šviežiai pagamintas vario(II) hidroksidas reaguoja su 1,2,3-propantriolio tirpalu ir susidaro mėlynos spalvos kompleksinė medžiaga vario(II) gliceratas:



Ši kokybinė reakcija rodo, kad polihidroksiliams alkoholiams būdingos silpnos rūgštinės savybės. Dėl kelių polihidroksiliame alkoholyje esančių hidroksigrupių tarpusavio sąveikos paspartėja vandenilio atomų judrumas labiau negu vienhidroksiliuose alkoholiuose.

Parašykite etilenglikolio reakciją su šviežiai pagamintu vario(II) hidroksido tirpalu, organinius junginius rašykite sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis.

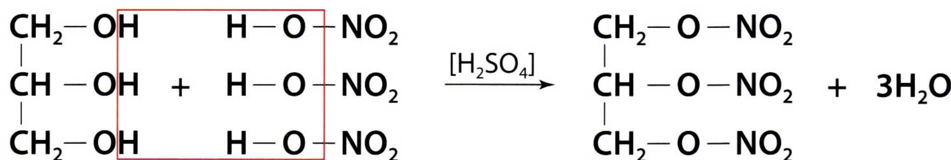
b) Glicerolis reaguoja su azoto rūgštimi. Tai ***estèrinimo reãkcija*** (smulkiau apie esterinimą žr. 162 psl.). Šią reakciją galima užrašyti bendrąja lygtimi



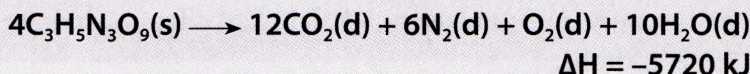
$$C_3H_5(OH)_3 + 3HNO_3 \xrightarrow{[H_2SO_4]} C_3H_5O_3(NO_2)_3 + 3H_2O$$

nitroglicerinas (nitroglicerolis)

arba organinius junginius rašant sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis:



Nitroglicerinas, arba nitroglicerolis, yra nuo menkiausio trinktelėjimo sprogstantis skystis:



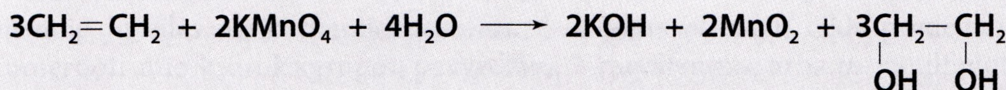
$$4C_3H_5N_3O_9(s) \longrightarrow 12CO_2(d) + 6N_2(d) + O_2(d) + 10H_2O(d)$$
$$\Delta H = -5720\ kJ$$

Prancūzas A. Sobreras išrado trinitroglicerolį, o švedas A. Nobelis – dinamitą, t. y. trinitroglicerolio ir suakmenėjusių dumblių mišinį. Jį daug saugiau naudoti sprogdinimo darbuose.

Mažomis dozėmis (0,5 g tabletėmis) nitroglicerinas vartojamas kaip vaistas, plečiantis kraujagysles.

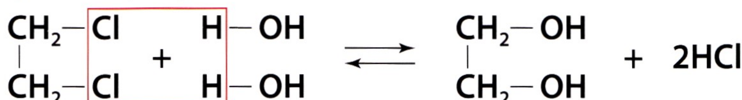
Gavimas

1. Pirmą kartą etilenglikolis vadovėlyje paminėtas alkenų oksidacijos reakcijoje:



$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 2KOH + 2MnO_2 + 3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

Polihidroksilius alkoholius (pavyzdžiui, etilenglikolį) galima gauti angliavandenilių halogenintus junginius veikiant vandeniu:



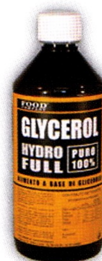
$$\begin{matrix} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H-OH \\ \\ H-OH \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 2HCl$$

Norint gauti daugiau etilenglikolio, reakcijos metu išsiskyrusi rūgštis neutralizuojama šarmu.

Glicerolį galima gauti ir iš riebalų (žr. 171 psl.).

Naudojimas. Iš etilenglikolio gaminamas antifrizas: 36,4 % vandeninis etilenglikolio tirpalas užšąla –20 °C temperatūroje, 52,6 % užšąla –40 °C temperatūroje, o 66 % užšąla –60 °C temperatūroje. Jis taip pat naudojamas lavsanui ir kitiems polimerams (pavyzdžiui, poliuretanui) gaminti.

Glicerolis naudojamas sprogstamosioms medžiagoms (dinamitui), vaistams, kremams gaminti, taip pat odos pramonėje.







„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Parašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:
   a) klintys ⟶ negesintos kalkės ⟶ kalcio karbidas ⟶ etinas ⟶ etenas ⟶ 1,2-etandiolis;
   b) metanas ⟶ chlormetanas ⟶ etanas ⟶ brometanas ⟶ etenas ⟶ 1,2-etandiolis.

2. Koks dujų tūris (n. s.) išsiskirs 30 g natrio reaguojant su gliceroliu?

3. Kiek kilogramų 1,2-etandiolio galima gauti iš 108 m^3 eteno, jei reakcijos produkto išeiga 78 %?

4. Apskaičiuokite 80 % koncentracijos azoto rūgšties (tankis 1,45 g/ml) tūrį, kurio reikia norint gauti 22,7 g trinitroglicerolio.

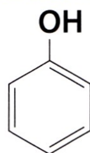
5. Nustatykite organinio junginio molekulinę formulę, jei anglies, vandenilio ir deguonies jame yra atitinkamai 38,7 %, 9,7 % ir 51,6 %. Šio organinio junginio garų tankis 2,77 g/l. Pavadinkite šį junginį.

FENOLIAI

Fenòliai – tai aromatinių angliavandenilių dariniai, kurių molekulėse hidroksigrupė susijungusi su benzeno ciklu.

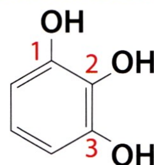
Fenoliai gali būti vienhidroksiliai ir polihidroksiliai:

vienhidroksilis



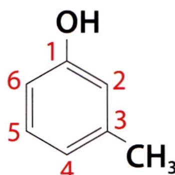
benzenolis (fenolis)

polihidroksilis



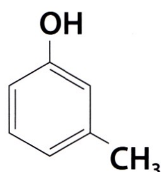
1,2,3-benzentriolis

Nomenklatūra. Pagal IUPAC nomenklatūrą fenolius priimta vadinti kaip pirmojo jų eilės nario fenolio darinius. C atomus benzeno cikle pradedama numeruoti nuo hidroksigrupės, pavyzdžiui, 3-metilfenolis, arba *m*-metilfenolis (*m* – meta):

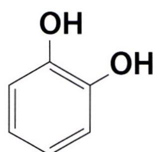


Prisiminkite žymėjimus *o, m, p* benzeno cikle (žr. 98 psl.).

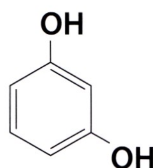
Paplitę fenoliai dažnai vadinami trivialiaisiais pavadinimais, pavyzdžiui:



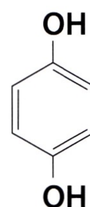
m-krezolis (3-metilbenzenolis)



katecholis (1,2-benzendiolis)



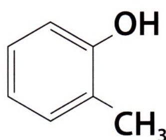
rezorcinolis (1,3-benzendiolis)



hidrochinonas (1,4-benzendiolis)

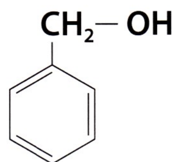
Izomerija. Fenoliams būdinga tarpklasinė izomerija. Medžiagos, kurių molekulėje hidroksigrupė neturi tiesioginio ryšio su benzeno ciklu, nėra priskiriamos fenoliams. ***Todėl aromatinių angliavandenilių dariniai, kurių benzeno ciklo šoninėje grandinėje yra hidroksigrupės, vadinami aromãtiniais alkohòliais.***

Fenolių darinio pavyzdys



2-metilfenolis
(o-krezolis)

Aromatinio alkoholio pavyzdys

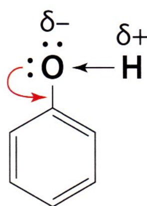


fenilmetanolis
(benzilo alkoholis)

Fizikinės savybės. Benzenòlis (fenòlis) – tai specifinio kvapo kieta medžiaga. Ore bespalviai fenolio kristalai greitai oksiduojasi ir tampa rausvos spalvos. Fenolis šaltame vandenyje mažai tirpus (6,7 g/100 g vandens), o karštame galima tirpinti jo neribotai. ***Benzenolis (fenolis) nuodingas.***

Įdomu. *Fenolį iš akmens anglių dervų išskyrė vokietis F. Rungė 1834 m., o prancūzas O. Loranas 1842 m. nustatė jo struktūrą.*

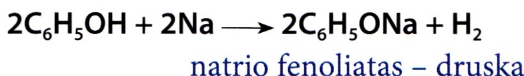
Cheminės savybės. Fenoliai sudaro atskirą organinių junginių klasę, nes jų cheminės savybės skiriasi nuo alkoholių ir benzeno. Tai susiję su hidroksigrupės ir benzeno ciklo tarpusavio sąveika. Hidroksigrupės deguonies atomo elektronų porą traukia benzeno ciklo bendroji π elektronų orbitalė:

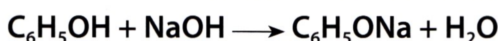


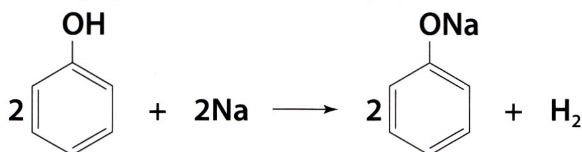
Dėl to hidroksigrupės deguonies atomas stipriau traukia O–H ryšio elektronų porą. Ryšys O–H tampa poliškesnis, o H atomas judresnis. Vandeniniuose tirpaluose fenolis jonizuojasi lengviau nei alkoholis ir ***vandeniniam fenolio tirpalui būdingos silpnos rūgštinės savybės*** (žr. 14 psl.). Dėl to technikoje vandeninis fenolio tirpalas vadinamas ***karbòlio rūgštimi̇̀***.

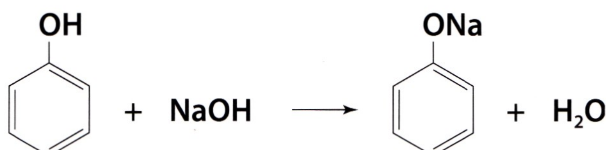
* Prisiminkite: vandeniniai vienhidroksilių alkoholių tirpalai indikatorių spalvos nekeičia, nes jų vandeniniai tirpalai beveik nesijonizuoja.

Fenolis reaguoja su aktyviaisiais metalais panašiai kaip alkoholiai, o su šarmais – kitaip nei alkoholiai. Šios lygtys gali būti užrašomos ir bendrosiomis formulėmis, ir rašant organinius junginius struktūrinėmis formulėmis:


$$2C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2$$
natrio fenoliatas – druska

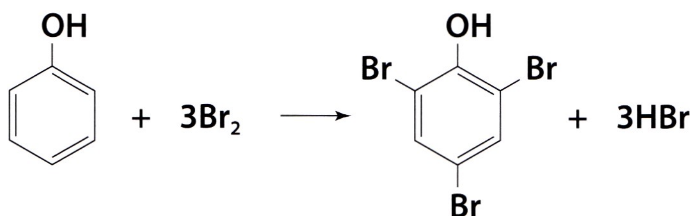

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$





Tačiau ir hidroksigrupė veikia vandenilio atomus, esančius 2, 4 ir 6 benzeno ciklo padėtyse: jie tampa reaktingesni. Todėl benzenoliui būdingos ***pakaitų reãkcijos***, pakaitus nukreipiant į benzeno ciklo ***orto*** (**2** ir **6**) ir ***para*** (**4**) padėtis. Benzenoliui reaguojant su bromo vandeniu iškrinta baltos spalvos 2,4,6-tribromfenolio nuosėdos*. Reakcijos lygtys pateikiamos ir bendrosiomis formulėmis, ir rašant organinius junginius sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis:


$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2(OH)Br_3 + 3HBr$$

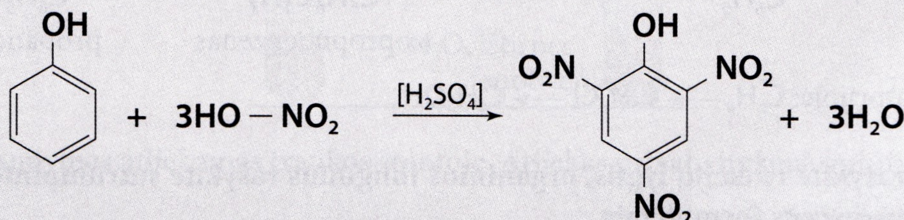


2,4,6-tribromfenolis

* Prisiminkite: benzenas nereaguoja su bromo vandeniu.

Verta prisiminti ir benzeno nitrinimo reakciją (žr. 101 psl.): susidaro nitrobenzenas. O nitrinant benzenolį koncentruota azoto rūgštimi dėl hidroksigrupės įtakos benzeno ciklui susidaro 2,4,6-trinitrofenolis (***pikrìno rūgštìs***).

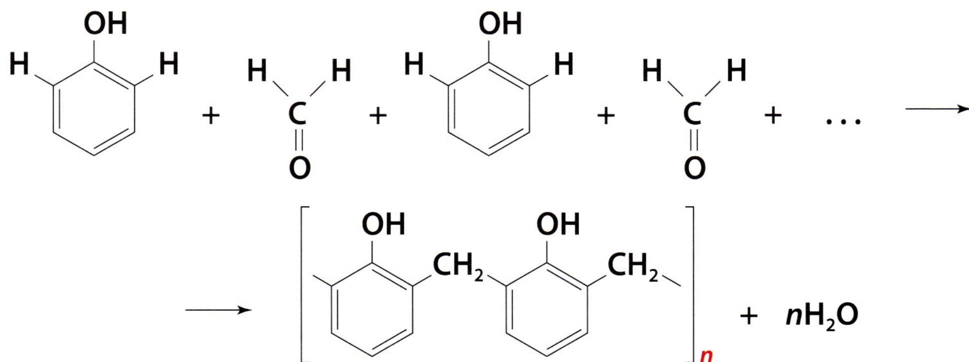

$$C_6H_5OH + 3HNO_3 \longrightarrow C_6H_2OH(NO_2)_3 + 3H_2O$$



Fenoliui būdingos ir ***polikondensãcijos**** reakcijos.

* ***Polikondensãcijos reãkcijos*** **– tai polimero sintezės reakcijos, kurių metu mažamolekuliai junginiai sudaro makromolekules ir mažos molinės masės junginius (vandenį, metanolį, vandenilio chloridą ir kt.).**

Kaitinant fenolį (benzenolį) su formaldehidu (metanaliu) ir naudojant katalizatorių (koncentruotą rūgštį ar koncentruotą šarmą) susidaro polimeras – fenolformaldehidinė derva:

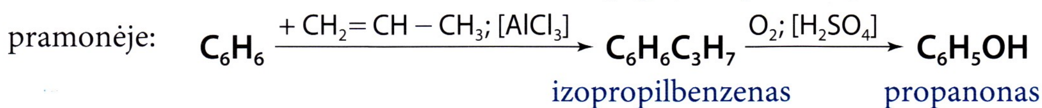


Metanalis gali „atakuoti“ benzeno ciklo *orto* arba *para* padėtis, ir pagal sintezės sąlygas susidaro arba linijinės, arba šakotos struktūros polimeras.

Remdamiesi reakcijos lygtyje gautu polimero fragmentu, parašykite monomero grandies formulę.

Fenolformaldehidinės dervos su užpildais (arba fenoplastai) naudojamos plastikiniams dirbiniams – telefonų aparatų korpusams, buitiniams elektros reikmenims (kištukiniams lizdams, šakutėmis, elektros lempų lizdams) ir kt. gaminti, taip pat metalams apsaugoti nuo korozijos, popieriui ir audiniams impregnuoti, klijams gaminti.

Gavimas. Fenolis sintetinamas iš benzeno pagal tokią schemą:





Parašykite reakcijų lygtis, organinius junginius rašykite sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis.

Fenolio kokybinė reakcija yra reakcija su $FeCl_3$ tirpalu – susidaro violetinės spalvos tirpalas:



$$6C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow 3HCl + H_3[Fe(OC_6H_5)_6]$$

Naudojimas. Fenolis naudojamas maisto pramonėje, taip pat sintetinių dažiklių, vaistų, sprogstamųjų medžiagų gamyboje, kaip antiseptinė priemonė medicinoje ir stomatologijoje. Iš benzenolio galima gauti fenolio formaldehidines dervas. Iš jų gaminami labai tvirti plastikai, jie chemiškai atsparūs, nebijo aukštos temperatūros, didelių elektros krūvių, slėgio.

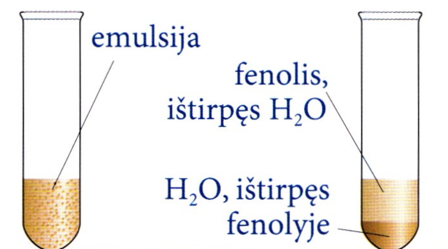
Trinitrofenòlis (pikrìno rūgštìs) naudojamas sprogstamosioms medžiagoms (pikrino rūgšties druskoms – pikrãtams) gauti, juo gydomi odos nudegimai.

Benzenolis ir jo junginiai yra ***nuodingos*** medžiagos, jos pavojingos žmonėms, augalijai ir gyvūnams. Šie junginiai gaminami įrenginiuose, neleidžiančiuose jiems patekti į aplinką, pavyzdžiui, į nuotekas.

Laboratoriniai darbai (virtualūs bandymai)

1) Fenolio tirpumas vandenyje. Į mėgintuvėlį su vandeniu įberiama ~0,5 g fenolio kristalų. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu ir stipriai supurtomas. Šaltame vandenyje ištirpsta ne visas fenolis – susidaro ***emùlsija*** (***tai kitame skystyje pasklidusių smulkių skysčio lašelių sistema***). Ji paliekama nusistovėti. Susidaro du sluoksniai: apatinis – vanduo, ištirpęs fenolyje, viršutinis – fenolis, ištirpęs vandenyje. Pašildžius emulsiją mėgintuvėlyje, fenolis ištirpsta. Gaunamas skaidrus tirpalas.

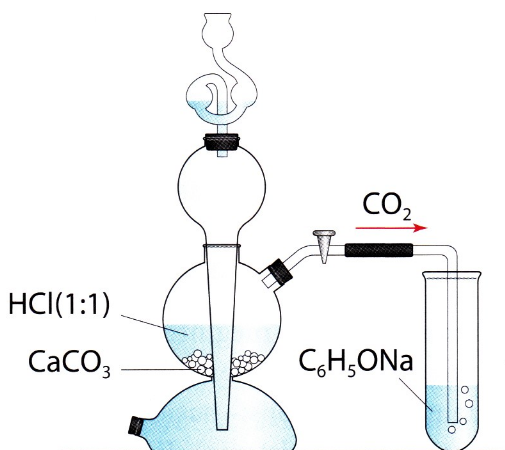
Mėgintuvėlį su neištirpusiu vandenyje fenoliu galima šildyti ir vandens vonioje, kurioje vandens temperatūra aukštesnė negu 70 °C. Šioje ir aukštesnėje temperatūroje fenolis ir vanduo susimaišo bet kokiu santykiu.



Bandymas atliekamas traukos spintoje. Atliekas privalu nukenksminti.

2) Fenolio reakcija su silpna anglies rūgštimi. Į mėgintuvėlį įberiama ~0,1 g fenolio ir įpilama 3–5 ml distiliuoto vandens. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu ir stipriai supurtomas. Šaltame vandenyje ištirpsta ne visas fenolis – susidaro emulsija. Į ją nuolat maišant pipete lašinamas natrio šarmo tirpalas, kol tirpalas tampa skaidrus. Vyksta reakcija, ir susidaro natrio fenoliatas. Į skaidrų natrio fenoliato tirpalą iš Kipo aparato leidžiamos anglies(IV) oksido dujos. Tirpalas vėl susidrumsčia. Įrodoma, kad fenolis – ***labai silpna rūgštis***.

Parašykite vykstančių reakcijų lygtis.



3) Fenolio kokybinė reakcija. Į mėgintuvėlį pipete įlašinama 5–6 lašai 3 % fenolio vandeninio tirpalo. Tada į mėgintuvėlį įlašinama 1–1,5 ml distiliuoto vandens ir keli lašai šviežiai pagaminto Fe(III) chlorido tirpalo. Fenolio tirpalas tampa violetinis, vyksta reakcija ir susidaro geležies fenoliato tirpalas (žr. 133 psl.).

„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Chemija 2000

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Kuriuos tirpalus supylus cheminė reakcija nevyks?

A	Br_2(aq) — fenolis (aq)	B	HCl(aq) — fenolis (aq)
C	$FeCl_3$(aq) — fenolis (aq)	D	NaOH(aq) — fenolis (aq)

2. Sudeginus 7 g fenolio, susidaręs anglies(IV) oksidas praleistas pro 0,1 mol/l kalcio hidroksido tirpalą. Kiek gramų nuosėdų susidarė?

3. Sureagavo 4,7 g fenolio ir 120 g 14 % kalio šarmo tirpalo. Kiek gramų druskos susidarė?

4. Reaguojant 200 g fenolio (ištirpinto benzene) su bromo vandens pertekliumi, susidaro 66,2 g brominto junginio. Apskaičiuokite fenolio procentinę dalį tirpale.

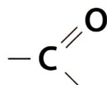
5. Koks 9,4 % fenolio tirpalo (tankis 0,9 g/ml) tūris sureaguos su natriu, kad išsiskyrusių dujų užtektų 1,12 l acetileno visiškai hidrinti?

10

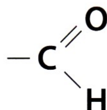
KARBONILINIAI JUNGINIAI

10.1. Aldehidai ir ketonai

Karbonìliniai junginia͂i – tai junginiai, turintys karbonilo grupę:



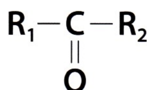
Jie skirstomi į ***aldehidùs*** ir ***ketonùs. Aldehìdai – organiniai junginiai, turintys molekulėje funkcinę aldehido grupę:***



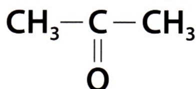
Pats paprasčiausias aldehidas yra metanalis $H_2C=O$.

Įdomu. *Aldehidų pavadinimas kilęs iš lotynų kalbos* **al**(cohol) **dehy**(drogenatum), *t. y. alkoholis, neturintis vandenilio.*

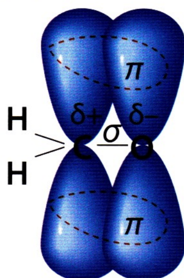
Ketònų molekulėse karbonilo grupė yra susijungusi su dviem angliavandenilių pakaitais (vienodos ar skirtingos santykinės molekulinės masės). Bendroji ketonų formulė:



Paprasčiausias ketonas yra acetonas, arba propanonas:



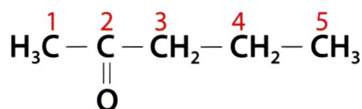
Metanalio molekulėje anglies ir vandenilio atomai susijungę σ ryšiu, tarp anglies ir deguonies atomų vienas ryšys yra σ, kitas – π:



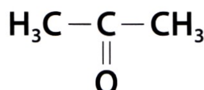
C atomui aldehiduose yra būdinga sp^2 hibridizacija, todėl visi C atomai yra vienoje plokštumoje. Elektronų tankis, visų pirma π ryšio, pasislinkęs nuo anglies atomo link didesnį elektrinį neigiamumą turinčio deguonies atomo. Todėl anglies atomas įgyja dalinį teigiamąjį δ+, o deguonies – dalinį neigiamąjį δ– krūvį.

Nomenklatūra. Aldehidų pavadinimai sudaromi iš atitinkamų angliavandenilių pavadinimų pridedant priesagą ***-al-*** ir galūnę ***-is***, pavyzdžiui, junginio $CH_3CH_2CH_2CHO$ pavadinimas – butanalis. Neteisingas pavadinimas – 1-butanalis. Prisiminkite, kad ***funkcines grupes turinčių junginių C atomai numeruojami pradedant nuo funkcinės grupės.*** Aldehidinė grupė gali būti tik prie pirmojo C atomo, todėl nereikia nurodyti jos vietos C atomų grandinėje. Kai kurie aldehidai vadinami trivialiaisiais pavadinimais, pavyzdžiui, metanalis dar vadinamas formaldehidu, o etanalis – acetaldehidu (sutrumpintas acto rūgšties aldehido pavadinimas).

Ketonų pavadinimai sudaromi iš atitinkamų angliavandenilių pavadinimų pridedant priesagą ***-on-*** ir galūnę ***-as***, pavyzdžiui, 2-pentanonas (būtina nurodyti karbonilinės grupės vietą C atomų grandinėje):



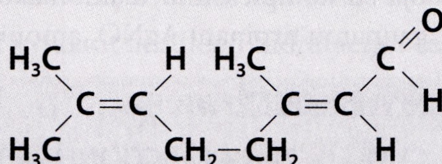
Pirmasis ketonų eilės narys dažnai vadinamas ir trivialiuoju pavadinimu – acetonu:



Izomerija. Po vienodai C atomų turintys aldehidai ir ketonai yra vieni kitiems izomerai. Ketonams būdinga C atomų grandinės (linijinės ar šakotos), arba skeleto, ir funkcinės karbonilo grupės pakaito padėties C atomų grandinėje izomerija. O aldehidams būdinga tik C atomų grandinės izomerija.

Paplitimas gamtoje. Daugelis karbonilinių junginių yra kvapūs junginiai, jų randama augaluose ir gyvūnų organizmuose. Jie įeina į dažiklių ir vitaminų sudėtį. Tarpinis medžiagų apykaitos junginys etanalis (kaip ir endogeninė medžiaga etanolis, žr. 116 psl.) nuolat susidaro žmogaus organizme. Karbonilinių junginių yra augaluose ir gyvūnų organizmuose.

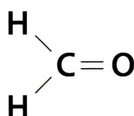
Pavyzdžiui, bitės, radusios nektaro, išskiria medžiagą citralį:

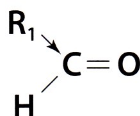


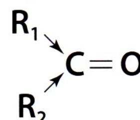
Fizikinės savybės. Kambario temperatūroje ***metanãlis yra aštraus kvapo dujos***. 30–40 % vandeninis metanalio tirpalas vadinamas ***formalinù***. Etanalis, propanalis ir propanonas yra lakūs specifinio kvapo skysčiai. Didelės molinės masės karbonilиniai junginiai yra kietosios medžiagos. Didėjant molinei masei jų tirpumas vandenyje mažėja. Karbonilinių junginių virimo temperatūra yra daug žemesnė nei alkoholių, turinčių tiek pat C atomų. Tokį virimo temperatūros skirtumą galima paaiškinti tuo, kad karbonilиniuose junginiuose nesusidaro vandenilinių ryšių. Dėl mažo C–H ryšio poliškumo aldehido grupėje vandenilio atomo dalinio teigiamojo krūvio nepakanka, kad susidarytų vandenilinis ryšys su kitos molekulės aldehido grupės deguonies atomu, turinčiu dalinį neigiamąjį krūvį.

Cheminės savybės. Karbonilиniai junginiai yra labai reaktyvūs, todėl dažnai naudojami organinėje sintezėje:

Didėja C atomo dalinis teigiamasis krūvis.

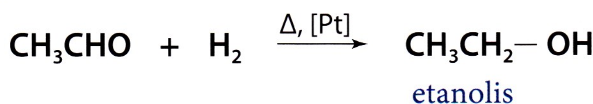






Didėja aktyvumas pri(si)jungimo reakcijose.

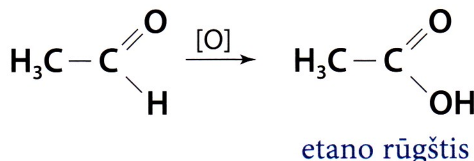
Aldehidams būdingos ***pri(si)jungìmo, oksidãcijos*** ir ***polimerizãcijos reãkcijos***. Aldehidai lengvai hidrinasi ir virsta alkoholiais:



$$CH_3CHO + H_2 \xrightarrow{\Delta,\ [Pt]} CH_3CH_2-OH$$

etanolis

Aldehidai lengvai oksiduojasi ir virsta karboksirūgštimis:



$$H_3C-C(=O)H \xrightarrow{[O]} H_3C-C(=O)OH$$

etano rūgštis

Aldehidai pamažu oksiduojasi kambario temperatūroje. Jie reaguoja net su silpnais oksidatoriais. Tuo grindžiama aldehido grupės ***kokýbinė reãkcija***. Pavyzdžiui, aldehidai reaguoja su kompleksiniu diamoniako sidabro(I) hidroksido $[Ag(NH_3)_2]OH$ junginiu, gaunamu tirpinant $AgNO_3$ amoniakiniame vandenyje.

Tada vyksta „sidabrinio veidrodžio“ reakcija:



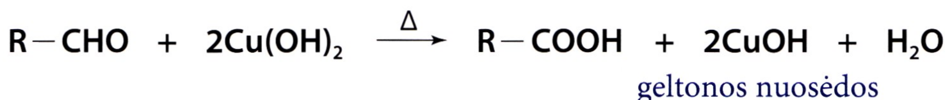
$$2[Ag(NH_3)_2]OH + CH_3CHO \longrightarrow 2Ag + CH_3COONH_4 + 3NH_3 + H_2O$$

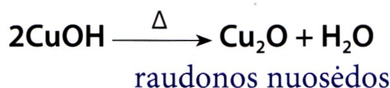
Supaprastintas „sidabrinio veidrodžio“ reakcijos lygties variantas:



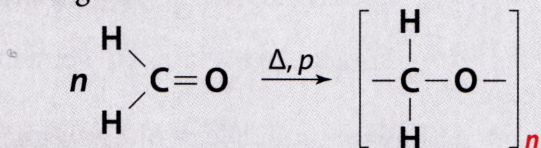
Mėgintuvėlio sienelės, jei yra švarios, pasidengia plona veidrodinio sidabro plėvele. Jei mėgintuvėlio sienelės nešvarios, iškrinta smulkių juodos spalvos nuosėdų.

Kita aldehidų oksidacijos ir kartu ***kokýbinė reãkcija*** yra reakcija ***su šviežiai pagamintu vario(II) hidroksidu***. ***Kaitinant*** aldehido ir mėlynas vario(II) hidroksido nuosėdas, iš pradžių susidaro geltonų vario(I) hidroksido nuosėdų, o vėliau gaunamas raudonos spalvos vario(I) oksidas:





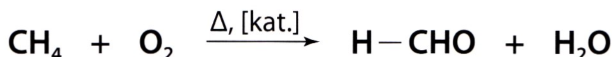
Metanalis naudojamas polimerizacijos ir polikondensacijos (žr. 132 psl.) reakcijose polimerams gauti:



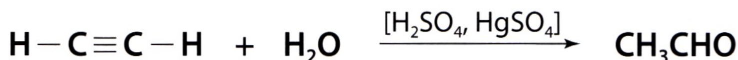
metanalis (formaldehidas) poliformaldehidas

Poliformaldehidas labai atsparus mechaniniam poveikiui, todėl technikoje pakeičia metalus ir jų lydinius.

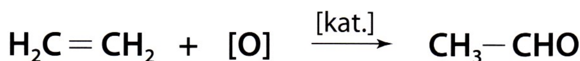
Gavimas. Pramonėje aldehidai gaunami įvairiais būdais. Metanalį galima gauti oksiduojant metaną oro deguonimi:



Etanalį galima gauti vykdant acetileno hidratacijos reakciją:

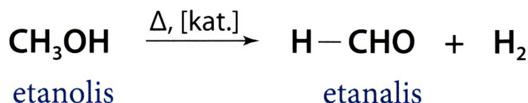


Dabar taikomas kitas būdas – eteno ir oro mišinys leidžiamas per vario, geležies ar paladžio druskų vandeninį tirpalą:



$$H_2C=CH_2 + [O] \xrightarrow{[kat.]} CH_3-CHO$$

Pramonėje aldehidai gaunami ir vykdant alkoholių dehidrinimo reakcijas:



$$CH_3OH \xrightarrow{\Delta, [kat.]} H-CHO + H_2$$

etanolis etanalis

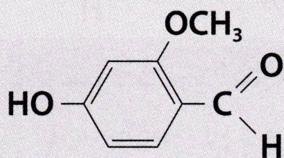
Laboratorijoje aldehidai gaunami oksiduojant pirminius alkoholius, kai oksidatoriai – vario(II) oksidas, vandenilio peroksidas:



$$R-CH_2-OH + [O] \longrightarrow R-CHO + H_2O$$

Naudojimas. Daugelis karbonilinių junginių naudojami maisto pramonėje, nes yra kvapūs.

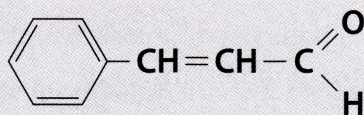
Pavyzdžiui, aldehidai vanilinas ir cinamonas:



vanilinas

vanilino lazdelės





cinamonas



Parfumerijos pramonėje naudojamas ketonas muskusas (gyvūninės kilmės medžiaga).

Metanalis naudojamas vaistams ir dažikliams gaminti, taip pat fenolformaldehidinei dervai gauti. Iš jos gaminami plastikai, lakai. Formalinas naudojamas baltymams denatūruoti, dezinfekcijai. Iš etanalio gaminama etano rūgštis. Acetonas ir kiti ketonai yra geri lakų, dažiklių ir sintetinių dervų tirpikliai.



nagų lako valiklis

Laboratoriniai darbai

1) Etanalio gavimas. Į mėgintuvėlį įpilkite 1–2 ml etanolio. Švariai nuvalytą varinę vielą įkaitinkite. Ji apsitraukia juodos spalvos vario(II) oksidu. Nespėjusią ataušti varinę vielą panardinkite į mėgintuvėlį su etanoliu. Juoda vario(II) oksido apnaša ant vielos išnyksta. Tą patį pakartokite 5–10 kartų, kol pajusite specifinį aldehido kvapą.

2) *„Sidabrinio veidrodžio" reakcija.* Paimkite ***švarų*** mėgintuvėlį. Naudotą mėgintuvėlį išplaukite karštu vandeniu, tada – distiliuotu vandeniu. Į mėgintuvėlį įlašinkite 3–4 lašus 2 % sidabro(I) nitrato ir 3–4 lašus 0,1 mol/l natrio šarmo tirpalo. Ant susidariusių pilkšvai rudų nuosėdų lašinkite amoniakinį vandenį tol, kol jos išnyks. Į gautą sidabro(I) oksido amoniakinį tirpalą įlašinkite 1 ml pirmame bandyme gauto aldehido tirpalo. Ant spiritine lempute ar karštu vandeniu šildomo mėgintuvėlio sienelės susidaro blizganti kaip veidrodis danga. Tokia danga nesusidarys, jei naudosite nešvarų mėgintuvėlį – tada matysite tik smulkių juodos spalvos Ag dalelių.

Veidrodinę dangą nutirpinsite ir mėgintuvėlį išvalysite tik įpylę koncentruotos azoto rūgšties tirpalo. **Šis eksperimentas atliekamas traukos spintoje.**

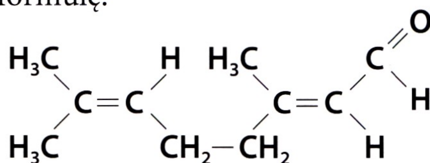


„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Paaiškinkite, kodėl aldehiduose funkcinė grupė gali būti tik prie pirmojo C atomo.

2. Parašykite šio junginio molekulinę formulę ir geometrinio izomero sutrumpintą struktūrinę formulę.

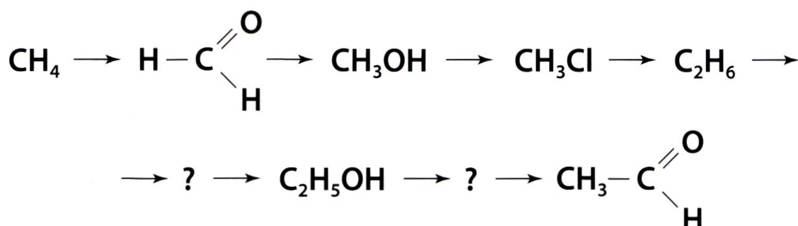


Apskaičiuokite deguonies masės dalį junginyje.

3. Parašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:

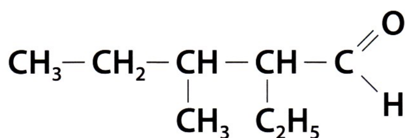
a) kalcio karbidas ⟶ etinas ⟶ etenas ⟶ etanolis ⟶ etanalis;

b)

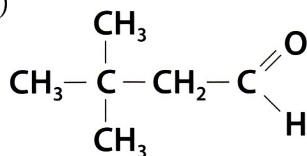


4. Parašykite šių junginių pavadinimus pagal IUPAC nomenklatūrą.

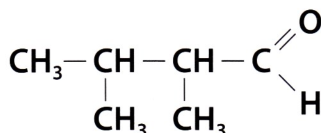
a)



b)



c)



5. Parašykite sutrumpintą struktūrinę formulę junginio, kurio bendroji formulė C_4H_8O, jei žinoma, kad jam oksiduojantis susidaro 2-metilpropano rūgštis.

6. Nustatykite aldehido molekulinę formulę, jei anglies, vandenilio ir deguonies masės dalys junginyje atitinkamai yra 54,55 %, 9,09 % ir 36,36 %.

7. Apskaičiuokite, kokį tūrį formaldehido (n. s.) reikia ištirpinti vandenyje, norint pagaminti 1 l 40 % formalino tirpalo, kurio tankis 1,11 g/ml.

8. Apskaičiuokite, kokią masę etanalio galima gauti oksiduojant 80 ml etanolio (tankis 0,8 g/ml), jei produkto išeiga 90 %.

9. Kiek oro (n. s.) reikia metanoliui oksiduoti, norint pagaminti 0,5 t 40 % formalino?

10. Oksiduojant 16,2 g aldehido amoniakiniu sidabro(I) oksido tirpalu, išsiskyrė 48,6 g sidabro. Parašykite aldehido ir jo izomerų formules, pavadinkite juos pagal IUPAC nomenklatūrą.

KARBOKSIRŪGŠTYS

Karboksirūgštys – junginiai, kurių molekulėse yra viena ar kelios karboksigrupės –COOH.

Karboksirūgštys skirstomos

a) pagal karboksigrupių skaičių molekulėse į monokarboksi-, dikarboksi- ir polikarboksirūgštis;

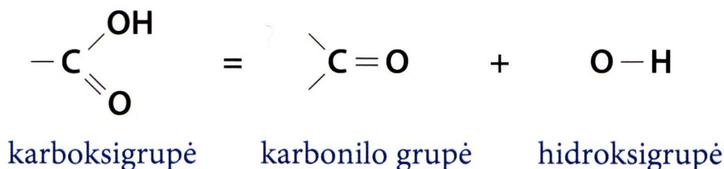
b) pagal pakaitą į sočiąsias, nesočiąsias ir aromatines.

Bendroji sočiųjų monokarboksirūgščių formulė $C_nH_{2n}O_2$, arba $C_nH_{2n+1}COOH$. Sočiosios ir nesočiosios monokarboksirūgštys, kurių molekulėse n > 6, vadinamos ***riebalų rūgštimis***.

11.1. Sočiosios monokarboksirūgštys

Organiniai junginiai, kurių molekulėse viena karboksigrupė susijungusi su sočiojo angliavandenilio pakaitu arba vandenilio atomu, vadinami sočiósiomis monokarboksirūgštimis.

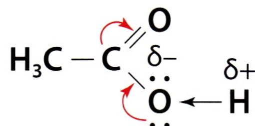
Funkcinė karboksirūgščių grupė susideda iš karbonilo grupės ir hidroksigrupės:



Karboksigrupėje C atomui būdinga sp^2 hibridizacija. Rūgščių karboksigrupės vandenilio atomas yra daug judresnis negu alkoholių molekulėse, todėl tirpios vandenyje karboksirūgštys jonizuojasi ir susidaro vandenilio jonas: ***lakmusas nusidažo raudonai***.

Kodėl alkoholių ir rūgščių savybės skirtingos? Alkoholių molekulėje hidroksigrupė susijungusi su angliavandenilio pakaitu, o rūgščių – su karbonilo grupe. Dalinis teigiamasis H atomo krūvis δ+ karboksigrupėje yra didesnis nei H atomo alkoholio hidroksigrupėje. Karbonilo grupės O atomas turi didesnį elektrinį neigiamumą ir prie savęs traukia C=O ryšio elektronų porą. Kad kompensuotų pasislinkusį elektronų tankį, karbonilo grupės C atomas prie savęs traukia hidroksigrupės O atomo elektronų porą. Tada hidroksigrupės O atomas į save

traukia H atomo elektronų porą. Karboksigrupės H atomas tampa judresnis ir lengvai atskyla:



Nomenklatūra. Pagal IUPAC nomenklatūrą karboksirūgščių pavadinimai sudaromi prie angliavandenilio pavadinimo pridedant žodį ***„rūgštis“***. Tačiau dažnai karboksirūgštims pavadinti vartojami racionalieji ir trivialieji pavadinimai, pavyzdžiui:

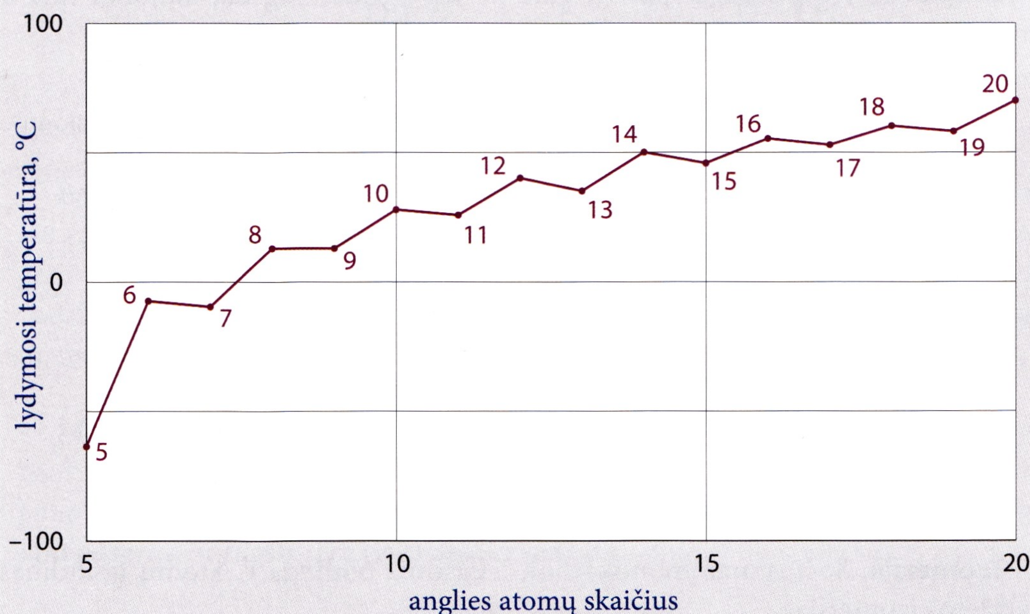
Molekulinė formulė	**Rūgšties pavadinimas**		
	Sisteminė nomenklatūra	Racionalioji nomenklatūra	Trivialioji nomenklatūra
CH_3COOH	Etano rūgštis	Metankarboksirūgštis	Acto rūgštis

Kitų karboksirūgščių pavadinimus ir virimo temperatūrą žr. 7 lentelėje.

7 lentelė. Karboksirūgščių pavadinimai ir virimo temperatūra

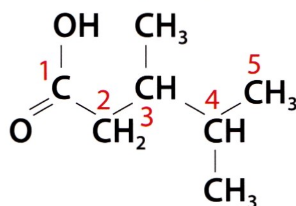
Formulė	**Rūgšties pavadinimas (IUPAC ir trivialusis)**	$t_{vir.}$, °C
$HCOOH$	Metano (skruzdžių)	100,8
CH_3COOH	Etano (acto)	118,1
CH_3CH_2COOH	Propano (propiono)	141,1
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butano (sviesto)	163,5
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Pentano (valerijono)	185,4
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Heksano (kaprono)	205,4
$CH_3(CH_2)_5COOH$	Heptano (enanto)	223,5
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Heksadekano (palmitino)	351,5 (suyra)
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Oktadekano (stearino)	375,1 (suyra)

Daugėjant C atomų sočiosiose monokarboksirūgštyse, jų lydymosi temperatūra didėja netolygiai:

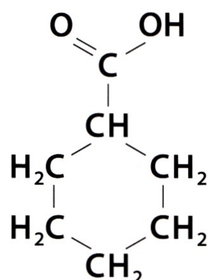


Rūgštys, kurių molekulę sudaro lyginis C atomų skaičius, lydosi aukštesnėje temperatūroje nei nelyginį, vienu C atomu didesnį atomų skaičių turinčios rūgštys.

Monokarboksirūgščių pavadinimų pavyzdžiai



3,4-dimetilpentano rūgštis

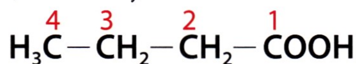


cikloheksankarboksirūgštis (karboksigrupė ne pagrindinėje C atomų grandinėje)

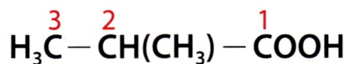
Vandenyje daugelis monokarboksirūgščių jonizuojasi ir susidaro vandenilio katijonas ir rūgšties liekanos anijonas. Karboksirūgščių ir jų druskų anijonų pavadinimuose yra priesaga *-oat-* ir galūnė *-as*. Dažnai rūgščių anijonai turi ir trivialiuosius pavadinimus.

Karboksirūgšties formulė ir pavadinimas	Karboksirūgšties liekanos (anijono) formulė ir pavadinimas
$HCOOH$ Metano rūgštis	$HCOO^-$ Metanoatas (formiatas)
CH_3COOH Etano (acto) rūgštis	CH_3COO^- Etanoatas (acetatas)
CH_3CH_2COOH Propano rūgštis	$CH_3CH_2COO^-$ Propanoatas
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ Oktadekano rūgštis (stearino)	$CH_3(CH_2)_{16}COO^-$ Stearatas

Izomerija. Sočiosioms monokarboksirūgštims būdinga C atomų grandinės (skeleto) izomerija:

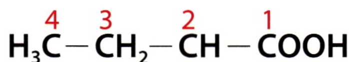


butano rūgštis

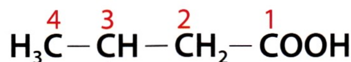


2-metilpropano rūgštis

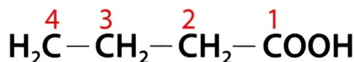
Joms taip pat būdinga funkcinės grupės padėties izomerija:



2-hidroksibutano rūgštis



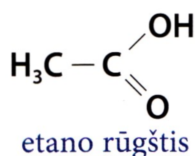
3-hidroksibutano rūgštis



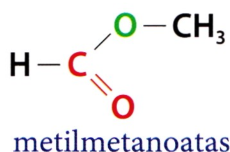
4-hidroksibutano rūgštis

Jei karboksirūgštis yra nesočioji, tai jai būdinga ir geometrinė (*cis-* ir *trans-*) izomerija (žr. 18 psl.).

Karboksirūgštys ir esteriai yra tarpklasiniai izomerai, pavyzdžiui, etano rūgštis ir metilmetanoatas yra izomerinės medžiagos.



etano rūgštis



metilmetanoatas

Paplitimas gamtoje. Karboksirūgščių ir jų druskų yra augaluose ir gyvūnų bei žmonių organizmuose. Acto rūgštis ir jos druskos (acetatai) yra žmonių organizme vykstančių apykaitos procesų tarpiniai junginiai. Žmogaus organizmo medžiagų apykaitos procesuose dalyvauja ir riebalų rūgštys, susidarančios organizme skylant riebalams.

Įdomu. *Žmogaus organizme per parą susidaro iki 400 g etano rūgšties. Jos užtektų 8 litrams 9 % acto rūgšties tirpalui pagaminti. Pieno rūgštis (2-hidroksipropano rūgštis)* CH_3*–CH(OH)–COOH susidaro rūgstant pienui, kopūstams, silosuojant pašarus. Ši rūgštis yra geras konservantas.*

Skruzdžių (metano) rūgšties yra skruzdžių seilėse, eglių spygliuose ir dilgėlėse. Dėl monokarboksirūgščių, kurių sudėtyje yra 4–6 C atomai, prakaitas yra nemalonaus kvapo.

Butano (sviesto) rūgšties yra svieste, pentano (valerijono) rūgšties – valerijonų šaknyse.

Benzenkarboksirūgštis (žr. 103 psl.) įeina į daugelio uogų sudėtį. Ši rūgštis yra gamtinis konservantas, todėl spanguolių, bruknių uogienę galima ilgai laikyti ne šaldytuve.

Pieno (2-hidroksipropano) rūgštis susidaro vykstant pienarūgščiam rūgimui, jos yra raugintuose kopūstuose. Po fiziškai įtempto darbo ar intensyviai sportavusiam žmogui skauda raumenis, nes juose susikaupia pieno rūgšties.

Karboksirūgščių yra įvairiuose vaisiuose, todėl dažnai tokioms rūgštims suteikiami atitinkamų vaisių pavadinimai, pavyzdžiui, citrinų, vyno, obuolių rūgštys.

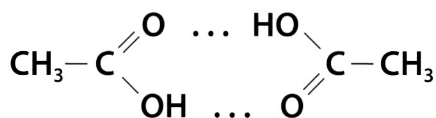
Etano dirūgšties (oksãlo) aptinkama rūgštynėse ir rabarbaruose. Ši rūgštis susidaro žmogaus organizme vykstant medžiagų apykaitai. Etano dirūgšties druskos (oksalãtai), pavyzdžiui, kalcio druskos, tulžyje ir inkstuose sudaro akmenis ir sukelia žmogui negalavimų.

Fizikinės savybės. Karboksirūgštys sudaro vandenilinius ryšius, todėl jų virimo ir lydymosi temperatūra yra didesnė už atitinkamų angliavandenilių bei alkoholių temperatūrą.

C atomų skaičius	Alkano $t_{vir.}$, °C	Alkoholio $t_{vir.}$, °C	Karboksirūgšties $t_{vir.}$, °C
1	–161,5	64,2	100,8
2	–88,6	78,2	118,1
3	–42,1	97,4	141,1
4	–0,5	117,7	163,5
5	36,1	137,8	185,4
6	68,7	157,5	202–203
7	98,4	176,3	223,5

Karboksirūgščių molekulės stipriau sujungtos vandeniliniais ryšiais nei alkoholių, nes karboksigrupėse vandenilio atomas turi didesnį dalinį teigiamąjį krūvį nei alkoholių hidroksilo grupės vandenilis. Pirmieji karboksirūgščių homologinės eilės nariai yra skysčiai. Jei C atomų rūgštyje yra daugiau nei 10, tai karboksirūgštis yra kietoji medžiaga.

Skystosios agregatinės būsenos karboksirūgštys sudaro dimerus, pavyzdžiui, etano (acto) rūgštis sudaro tokį dimerą:

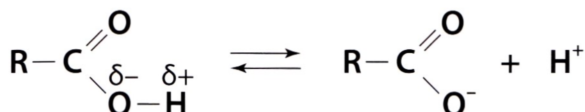


Etano rūgšties lydymosi temperatūra +16,8 °C, todėl gryna etano (acto) rūgštis dažnai vadinama **„ledine acto rūgštimi“**. Karboksirūgščių virimo temperatūra pateikta 7 lentelėje (144 psl.).

Vandenilinių ryšių susidarymas tarp karboksirūgščių ir vandens molekulių paaiškina gerą rūgščių tirpumą. Tačiau didėjant karboksirūgščių molinei masei tirpumas mažėja, o riebalų rūgštys vandenyje netirpsta.

Skystosios agregatinės būsenos karboksirūgštys yra bespalviai, specifinio kvapo skysčiai. Kietosios karboksirūgštys bekvapės.

Cheminės savybės. Karboksirūgštys tirpdamos vandenyje jonizuojasi:

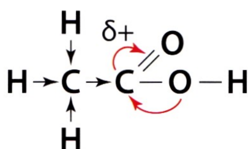


Karboksirūgštys yra silpnosios rūgštys – elektrolìtai*, todėl jų jonizacija yra grįžtamasis procesas. Susidarę vandenilio jonai rodo, kad karboksirūgštys keičia indikatorių spalvą ir joms būdingas rūgštumas. Bet dėl daugelio karboksirūgščių nuodingumo tai netiriama.

* Prisiminkite 9 klasėje nagrinėtą temą „Elektrolitai". Medžiagos, kurių vandeniniai tirpalai arba lydalai praleidžia elektros srovę, vadinamos ***elektrolìtais***. Tirpinamų ar lydomų joninių junginių skaidymas į jonus vadinamas ***elektrolìtine disociãcija***.

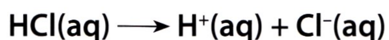
Jonizãcija yra neutralių molekulių virtimas jonais.

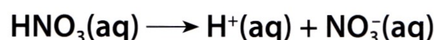
Metano (skruzdžių) rūgštis yra stipriausia monokarboksirūgštis. Etano rūgštis yra daug silpnesnė. Tai lemia metilo pakaito (kitose rūgštyse – kitų pakaitų) įtaka karboksigrupei. Pakaito įtaka karboksigrupei aiškinama elektronų tankio poslinkiu link C atomo. Dėl šio poslinkio C atomo dalinis teigiamasis krūvis sumažėja. Todėl C atomo įtaka hidroksigrupės elektronų tankiui sumažėja ir joje O–H ryšys sustiprėja, t. y. tarp deguonies ir vandenilio atomų šioje grupėje yra stipresnis polinis ryšys ir vandenilio atomas yra ne toks judrus:



Karboksirūgščių savybės yra tokios pat kaip ir neorganinių rūgščių, todėl toliau aptarsime šių rūgščių savybes lygindami.

1. Prisiminkite 9–10 klasėse nagrinėtas neorganines rūgštis: HCl, H_2SO_4 ir HNO_3. Visos šios rūgštys yra ***stiprieji elektrolitai***, todėl jos visiškai suskyla į jonus (***visiška jonizacija***):

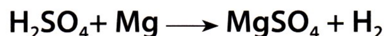




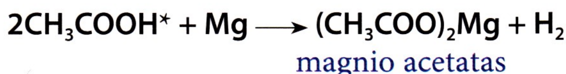
2. Rūgštys reaguoja su metalais (reakcijos užrašytos bendrosiomis ir sutrumpintomis joninėmis lygtimis):

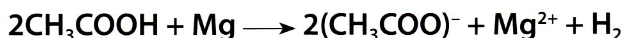

$$2HCl + Mg \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

$$2H^+ + Mg \longrightarrow Mg^{2+} + H_2$$


$$H_2SO_4 + Mg \longrightarrow MgSO_4 + H_2$$

$$2H^+ + Mg \longrightarrow Mg^{2+} + H_2$$


$$2CH_3COOH^* + Mg \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$$
magnio acetatas


$$2CH_3COOH + Mg \longrightarrow 2(CH_3COO)^- + Mg^{2+} + H_2$$

* Karboksirūgštys yra silpnieji elektrolitai, todėl joninėje lygtyje jos neskaidomos į jonus.

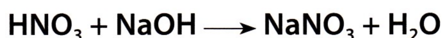
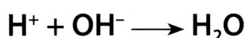
3. Rūgštys reaguoja su baziniais ir amfoteriniais oksidais bei bazėmis:

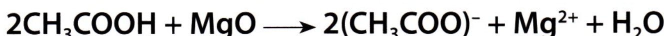

$$2HCl + MgO \longrightarrow MgCl_2 + H_2O$$

$$2H^+ + MgO \longrightarrow Mg^{2+} + H_2O$$


$$3H_2SO_4 + Al_2O_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

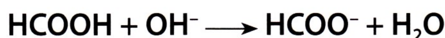
$$6H^+ + Al_2O_3 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$$


$$HNO_3 + NaOH \longrightarrow NaNO_3 + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$


$$2CH_3COOH + MgO \longrightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2O$$

$$2CH_3COOH + MgO \longrightarrow 2(CH_3COO)^- + Mg^{2+} + H_2O$$


$$6CH_3COOH + Al_2O_3 \longrightarrow 2(CH_3COO)_3Al + 3H_2O$$

$$6CH_3COOH + Al_2O_3 \longrightarrow 6(CH_3COO)^- + 2Al^{3+} + 3H_2O$$


$$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H_2O$$

$$HCOOH + OH^- \longrightarrow HCOO^- + H_2O$$

4. Rūgštys reaguoja su silpnesnių ir lakių rūgščių druskomis:


$$2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

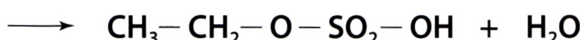

$$2H^+ + CaCO_3 \longrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$


$$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O + CO_2$$

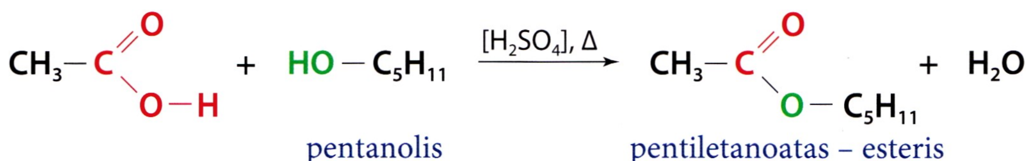

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow 2(CH_3COO)^- + Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$

5. Rūgštys reaguoja su alkoholiais:


$$CH_3-CH_2-OH + HO-SO_2-OH \longrightarrow$$


$$\longrightarrow CH_3-CH_2-O-SO_2-OH + H_2O$$

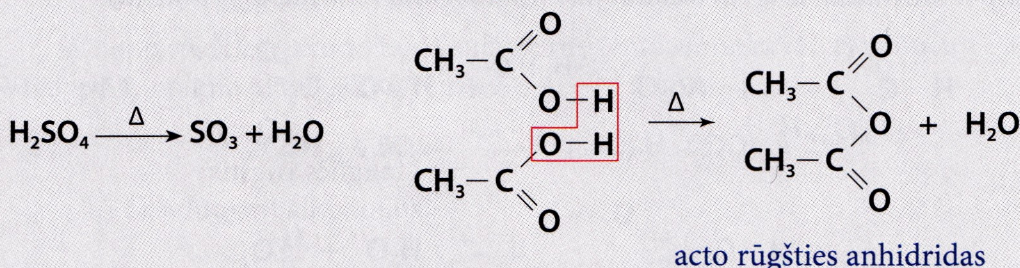
etilhidrosulfatas – esteris



pentanolis

pentiletanoatas – esteris

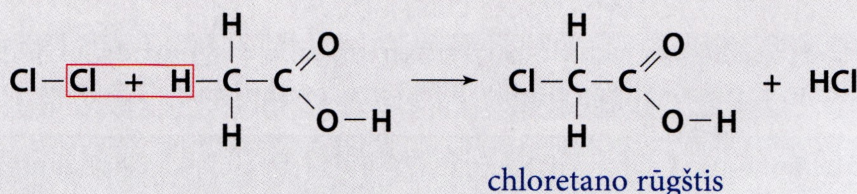
6. Kaitinant deguonines rūgštis ir naudojant vandens atėmiklius (pavyzdžiui, fosforo(V) oksidą) gaunami rūgštiniai oksidai – ***anhidrìdai****:



acto rūgšties anhidridas

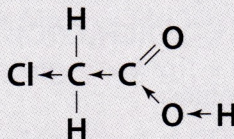
* Prisiminkite: nemetalų oksidai, kurie reaguoja su vandeniu ir sudaro deguonines rūgštis, vadinami ***rūgščių̃ anhidrìdais***.

Tačiau karboksirūgštims būdingos ir specifinės savybės, jas lemia rūgšties molekulėje esantys pakaitai, pavyzdžiui, etano rūgščiai būdinga pakaitų reakcija:

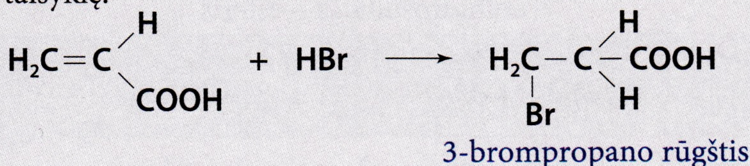


chloretano rūgštis

Chloretano rūgštis yra daug stipresnė už etano rūgštį. Tai galima paaiškinti chloro atomo įtaka elektronų tankiui. Kadangi chloro elektrinis neigiamumas didesnis nei C, jis traukia Cl–C ryšio elektronų porą į save. Todėl C atomas traukia C–O ryšio elektronų porą savo pusėn. O deguonies atomas traukia į save O–H ryšio elektronų porą. Dėl to vandenilio atomas lieka judresnis:

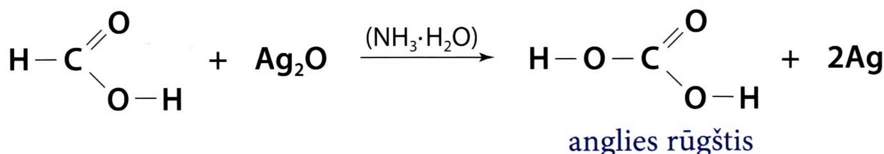


Kai karboksirūgšties C atomų grandinėje nesotusis ryšys ir karboksigrupė yra prie gretimų C atomų, vandenilio halogenidai prisijungia ***ne pagal*** Markovnikovo taisyklę:

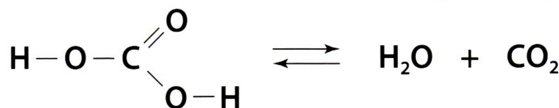


3-brompropano rūgštis

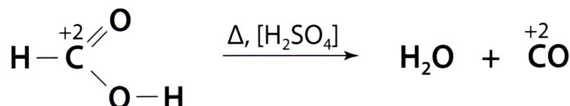
Karboksirūgščių homologinėje eilėje cheminėmis savybėmis labai išsiskiria metano (skruzdžių) rūgštis. Dėl molekulės struktūros ypatumų ***metano rūgštis, kaip ir aldehidai, lengvai oksiduojasi („sidabrinio veidrodžio" reakcija):***



anglies rūgštis



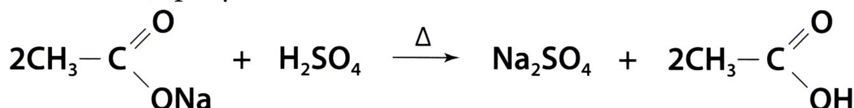
Šildoma su koncentruota sieros rūgštimi, ji, kaip ir kitos deguonies turinčios rūgštys, skyla į anglies(II) oksidą ir vandenį:



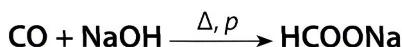
Metano rūgštis yra vidutinio stiprumo rūgštis, jos ***jonizãcijos láipsnis**** ~4 %. Etano rūgštis – silpna rūgštis, jos jonizacijos laipsnis ~1,3 %.

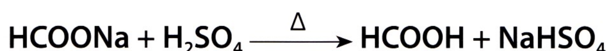
* ***Jonizãcijos láipsnis*** – jonizavusių dalelių ir visų dalelių skaičiaus santykis.

Gavimas. Laboratorijoje karboksirūgštys gaunamos iš karboksirūgščių druskų (reakcijos užrašytos organinius junginius rašant sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis), pavyzdžiui:



arba

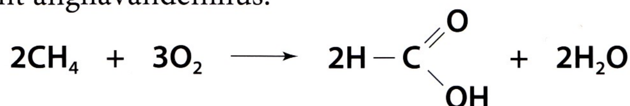


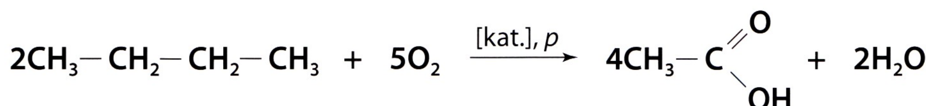


Etano rūgštį galima gauti ir oksidinant Kučerovo reakcijos (žr. 90 psl.) produktą.

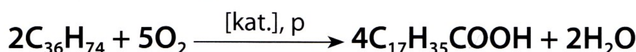
Pramonėje karboksirūgštys gaunamos skirtingais būdais:

a) oksiduojant angliavandenilius:

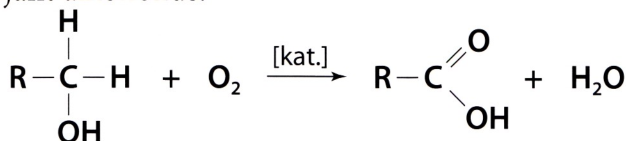




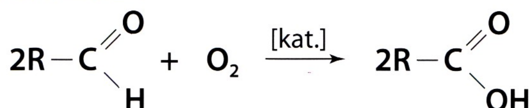
Šį etano rūgšties gavimo būdą sukūrė rusų mokslininkas N. Emanuelis. Panašiai yra gaunama oktadekano rūgštis:



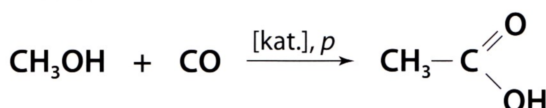
b) oksiduojant alkoholius:



c) oksiduojant aldehidus:



d) specialiais būdais:



Šis metodas laikomas vienu iš perspektyviausių.



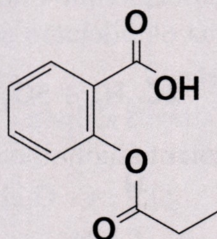
Naudojimas. Skruzdžių rūgštis yra stiprus reduktorius. 1,4 % metano rūgšties tirpalas etanolyje (skruzdžių spiritas) naudojamas medicinoje, o skruzdžių rūgšties esteriai – kaip tirpikliai ir kvapiosioms medžiagoms gauti.

Koncentruotas 80 % etano rūgšties tirpalas vadinamas ***ãcto eseñcija***. Praskiestas (6–10 %) etano rūgšties tirpalas naudojamas maisto pramonėje kaip konservantas, pavyzdžiui, obuolių actas.

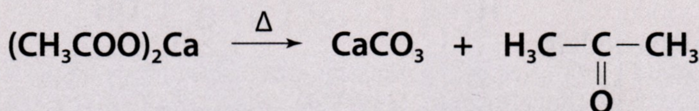
Etano rūgštis naudojama etilacetato (lakų ir dažiklių tirpiklio), acetilsalicilo rūgšties (aspirino), acto rūgšties anhidrido, monochloracto rūgšties sintezei.

Nuo 1899 m. aspirinas (acetilsalicilo rūgštis) vartojamas kaip mažinantis uždegimą ir karščiavimą vaistas.





Aspirinas blogai tirpsta vandenyje, todėl buvo pagamintas tirpusis aspirinas – acetilsalicilo rūgšties natrio druska. Etano rūgšties druskos – acetatai naudojami odos pramonėje, audiniams dažyti ir acetono (propanono) sintezei laboratorijoje:



$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 + H_3C{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

Parašykite tirpaus aspirino gavimo reakciją.

Įdomu. *Švino(II) acetatas naudojamas švino baltalams (baltiems dažams) ir švino pavilgui medicinoje ruošti, geležies(III) ir aliuminio acetatai – kandikiniams dažikliams gaminti, vario(II) acetatas – žemės ūkio kenkėjams naikinti.*

Vyno ir citrinų rūgštys naudojamos maisto pramonėje gaminant vaisvandenius ir saldainius.

Įdomu. *Norint atsukti surūdijusį varžtą, reikia iš vakaro ant jo uždėti acto rūgštimi suvilgytą skudurėlį. Ryte atsukti varžtą bus lengviau.* ***Paaiškinkite kodėl.***

Aukštesniųjų karboksirūgščių natrio ir kalio druskos – pagrindinė muilo sudedamoji dalis.

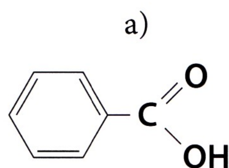


„Organinė chemija“ ir „Chem 3D“

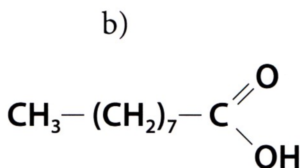
Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Kuri karboksirūgštis gali dalyvauti „sidabrinio veidrodžio“ reakcijoje?

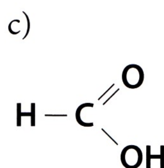
a)



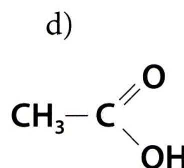
b)



c)



d)



2. Kuris junginio

H_3C CH_2 OH
C C
H_3C CH_3 O

pavadinimas pagal IUPAC nomenklatūrą yra teisingas?

A 3,3-dimetilbutano rūgštis

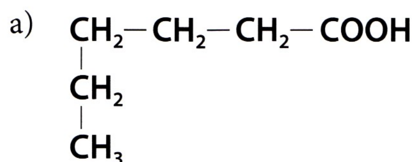
B 3,3,3-trimetilpropano rūgštis

C heksano rūgštis

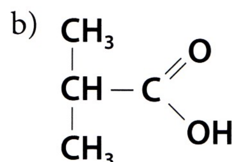
D 2,2-dimetilbutano rūgštis

3. Parašykite šių junginių pavadinimus pagal IUPAC nomenklatūrą.

a)



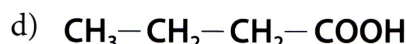
b)



c)



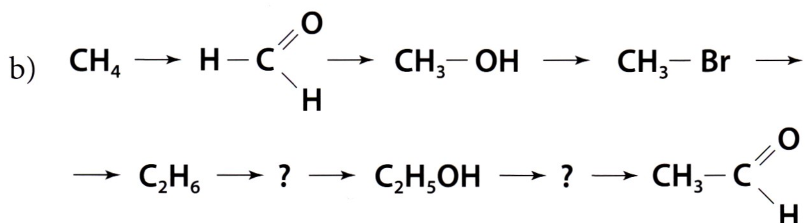
d)



4. Parašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:

a) etanolis ⟶ etanalis ⟶ etano rūgštis ⟶ kalio acetatas;

b)



5. Nustatykite organinio junginio molekulinę formulę, jei anglies, vandenilio ir deguonies masės dalys jame yra atitinkamai 40,0 %, 6,66 % ir 53,34 %. Junginio garų santykinis tankis oro atžvilgiu yra 2,07.

6. Kokio tūrio 80 % acto esencijos (tankis 1,07 g/ml) reikia norint pagaminti 200 ml 6 % maistinio acto tirpalo, kurio tankis 1,007 g/ml?

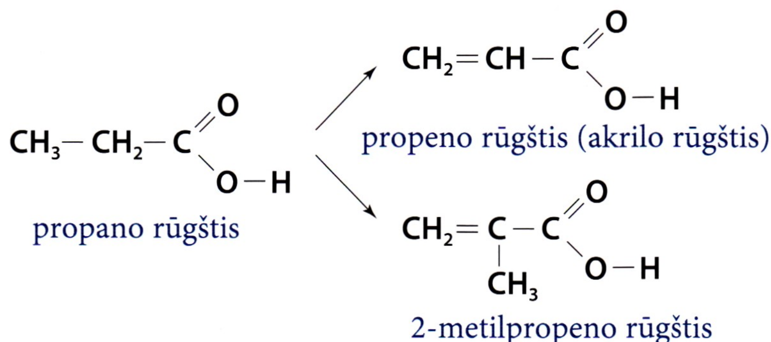
7. Oksiduojant 1-propanolį gauta 7,2 g propano rūgšties. Jai neutralizuoti sunaudota 16,4 ml 20 % NaOH (tankis 1,22 g/ml). Apskaičiuokite oksidavimo proceso išeigą.

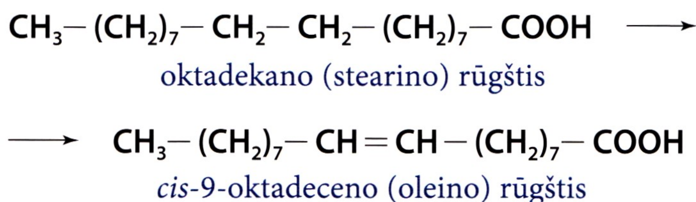
8. Koks tūris dujų (n. s.) išsiskirs visiškai sureagavus 8 g Mg su etano rūgštimi?

9. Reaguojant 7,4 g monokarboksirūgšties su geriamąja soda $NaHCO_3$ išsiskiria 1,12 l (n. s.) dujų. Nustatykite karboksirūgšties molekulinę formulę ir ją pavadinkite.

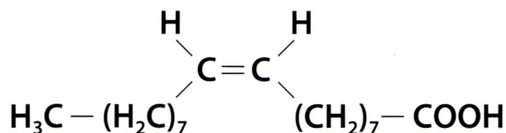
11.2. Nesočiosios ir riebalų karboksirūgštys

Prisiminkite kitimą ***sotieji angliavandeniliai* ⟶ *nesotieji angliavandeniliai***. Panašiai iš sočiųjų karboksirūgščių galima gauti nesočiąsias karboksirūgštis, pavyzdžiui:

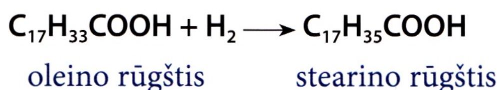




Iš pateiktos schemos matyti, kad oleino rūgšties, kuri yra ir riebalų rūgštis (8 lentelė), molekulės C atomų grandinės viduryje yra dvigubasis ryšys. Todėl šiai rūgščiai būdinga erdvinė izomerija. Oleino rūgštis (*cis*-izomeras) yra skysta, o jos *trans*-izomeras (elaido rūgštis) – kietos agregatinės būsenos. Oleino rūgšties sutrumpinta struktūrinė formulė:

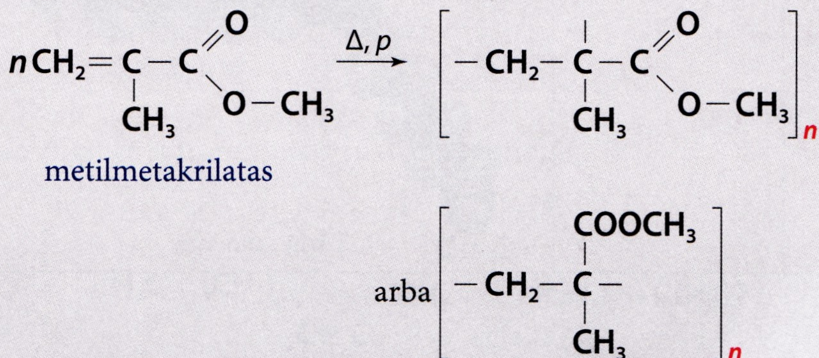


Nesočiosios karboksirūgštys turi rūgščių ir nesočiųjų angliavandenilių savybių. Jos reaguoja su šarmais ir alkoholiais. **Parašykite propeno rūgšties reakciją su KOH ir etanoliu.** Būdamos nesotieji junginiai, nesočiosios karboksirūgštys dalyvauja pri(si)jungimo, polimerizacijos, oksidacijos reakcijose, pavyzdžiui:



Taip iš aliejų gaminami kietieji riebalai (žr. 173 psl.).

Iš 2-metilpropeno rūgšties esterio metilmetakrilato gaminamas polimetilmetakrilatas – organinis stiklas:

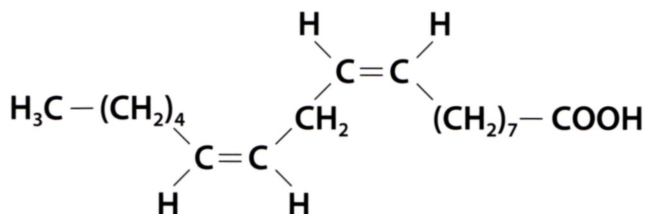


8 lentelė. Riebalų rūgštys ir jų lydymosi temperatūra.

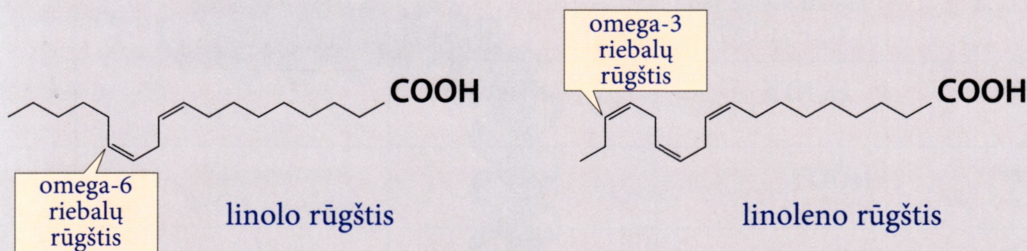
Trivialusis pavadinimas	IUPAC pavadinimas ir formulė	Skeletinė formulė ir tūrinis modelis	$t_{lyd.}$, °C
Sočiosios riebalų rūgštys			
Lauro	Dodekano $H(CH_2)_{11}COOH$	COOH	44
Miristo	Tetradekano $H(CH_2)_{13}COOH$	COOH	58
Palmitino	Heksadekano $H(CH_2)_{15}COOH$	COOH	63
Stearino	Oktadekano $H(CH_2)_{17}COOH$	COOH Tūrinis modelis	69
Eikozano	Eikozano $H(CH_2)_{19}COOH$	COOH	77
Nesočiosios riebalų rūgštys			
Oleino	*Cis*-9-oktadeceno, arba (*Z*)-9-oktadeceno $C_{17}H_{33}COOH$	COOH Tūrinis modelis	13

Linolo	*Cis, cis*-9, 12-oktadekadieno, arba (*Z, Z*)-9, 12-oktadekadieno $C_{17}H_{31}COOH$	COOH Tūrinis modelis	–5
Linoleno	*Cis, cis, cis*-9, 12, 15-oktadekatrieno, arba (*Z, Z, Z*)-9, 12, 15-oktadekatrieno $C_{17}H_{29}COOH$	COOH Tūrinis modelis	–11
Arachidono	*Cis, cis, cis, cis*-5, 8, 11, 14-dokozatetraeno, arba (*Z, Z, Z, Z*)-5, 8, 11, 14-dokozatetraeno $C_{20}H_{32}COOH$	COOH	–50

Linolo rūgšties sutrumpinta struktūrinė formulė:



Skaitydami maisto produktų pakuočių etiketes dažnai randame tokius pavadinimus: omega-6 ar omega-3 rūgštys. Tai reiškia, kad pirmasis dvigubasis ryšys yra arba prie 6-ojo, arba prie 3-iojo C atomo. O tai yra mums jau žinomos linolo ir linoleno rūgštys:



Ypač daug šių rūgščių yra linų sėklų aliejuje.



Atkreipkite dėmesį, kad C atomus pradedama numeruoti ne nuo funkcinės karboksigrupės kaip 8 lentelėje, o nuo dvigubojo ryšio.

Įdomu. *Jungtinėje Karalystėje tyrimu įrodyta, kad vaikų elgesio sutrikimams ir mokymosi sunkumams įtakos turi specifinių riebalų rūgščių trūkumas organizme. Eksperimente dalyvavę moksleiviai buvo padalyti į dvi grupes: vartojusių preparatą su riebiosiomis rūgštimis grupę ir vadinamąją placebo (tariamo vaisto) grupę.*

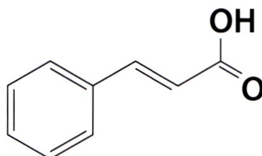
Pirmos grupės dalyviams 6 mėnesius kasdien skirta po 6 kapsules ***omega-3*** *ir* ***omega-6*** *riebalų rūgščių preparato, kuriame buvo 80 % jūrų žuvų taukų ir 20 % išgryninto nakvišų aliejaus. Placebo grupės vaikai pirmus tris mėnesius vartojo placebą, o kitus tris – aktyvų preparatą. Tiriant vertintas omega-3 ir omega-6 riebalų rūgščių poveikis vaikų judesių, skaitymo ir rašymo įgūdžiams, dėmesiui ir hiperaktyvumui. Nustatyta, kad papildą vartoję vaikai lengviau susikaupia ir išlaiko dėmesį, noriau imasi kūrybinių užduočių, tampa ramesni, pagerėja jų atmintis ir sustiprėja pasitikėjimas savimi.*



„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

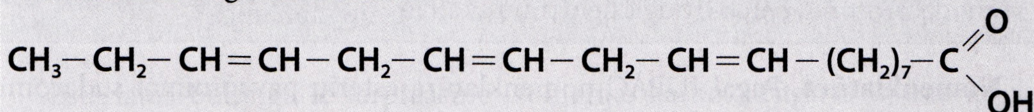
1. Gamtoje randama cinamòno rūgštis yra *trans*-3-fenilpropeno rūgšties izomeras, kurio skeletinė formulė:



Parašykite cinamono rūgšties *cis*-izomero sutrumpintą struktūrinę formulę.

2. Parašykite metilmetakrilato (žr. 157 psl.) gavimo iš 2-metilpropeno rūgšties reakcijos lygtį.

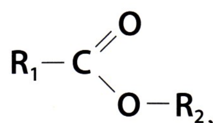
3. Linoleno rūgšties formulė:



Parašykite šios rūgšties ir arachidono rūgšties (žr. 8 lentelę) sutrumpintą struktūrinę formulę, pasikartojančią struktūrinę grupę rašykite skliaustuose.

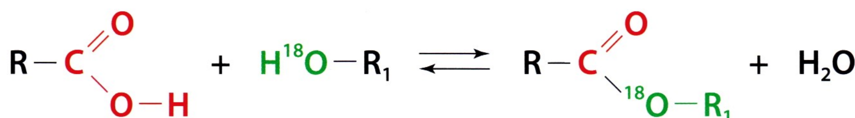
ESTERIAI

Èsteriais vadinami junginiai, gaunami organinėms ir neorganinėms rūgštims reaguojant su alkoholiais. Esterinimo reakcijos metu išsiskiria vanduo. Bendroji esterių formulė:



R_1 ir R_2 – angliavandenilių pakaitai.

Ilgą laiką buvo manoma, kad vykstant esterinimo reakcijoms vandenilis atskyla nuo karboksirūgšties molekulės, o hidroksigrupė – nuo alkoholio molekulės. Tačiau naudojant deguonies izotopą* (santykinė molekulinė masė 18) buvo įrodyta, kad hidroksigrupė atskyla nuo karboksirūgšties molekulės (organiniai junginiai užrašyti sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis):

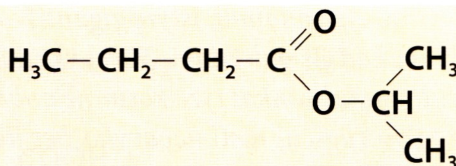


* Prisiminkite 8 klasės kursą: ***izotòpai*** yra to paties elemento atomai, turintys vienodą protonų, bet skirtingą neutronų skaičių.

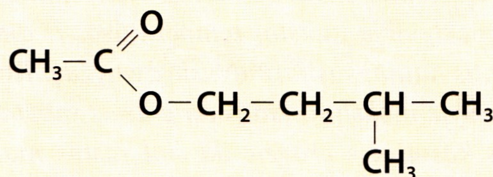
Nomenklatūra. Pagal IUPAC nomenklatūrą esterių pavadinimai sudaromi taip: nurodomas alkoholio pakaitas ir karboksirūgšties pavadinimas pridedant priesagą -***oat***- ir galūnę -***as***. Pavyzdžiai:

Pavadinimas	Sutrumpinta struktūrinė formulė
Metilmetanoatas	$H-C(=O)-O-CH_3$
Etiletanoatas	$CH_3-C(=O)-O-C_2H_5$

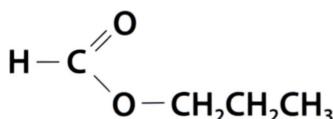
Izopropilbutanoatas, arba (2-metil-etil)butanoatas



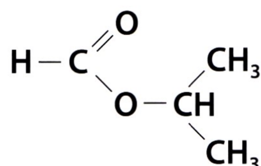
Izopentiletanoatas, arba (3-metil-butil)etanoatas



Izomerija. Esteriams būdinga skeleto ir esterių funkcinės grupės vietos C atomų grandinėje izomerija. Skeleto izomerijos pavyzdžiai:

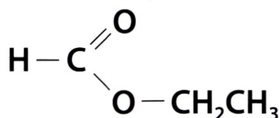


propilmetanoatas

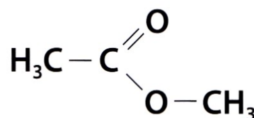


izopropilmetanoatas

Funkcinės grupės vietos izomerijos pavyzdžiai:



etilmetanoatas

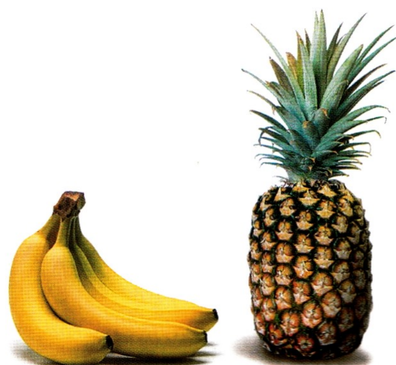


metiletanoatas

Esteriams būdinga ir tarpklasinė izomerija: karboksirūgštys ir esteriai yra struktūriniai izomerai (žr. 18 psl.).

Paplitimas gamtoje. Esterių yra įvairiose gėlėse, vaisiuose ir eteriniuose aliejuose, pavyzdžiui, izopentiletanoatas suteikia būdingą kvapą bananams, o etilbutanoatas – ananasams.

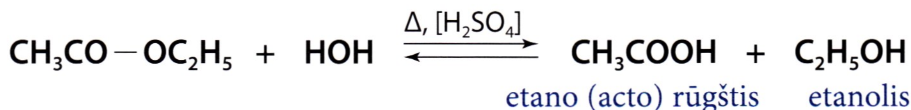
Esterių taip pat yra riebaluose ir vaškuose.



Įdomu. *Astronomai, ištyrę gigantišką dulkių debesį Paukščių Tako viduryje, išsiaiškino, kad jis gali būti aviečių skonio. Bonos* Max Planck *radijo astronomijos instituto mokslininkai tyrė kosminę erdvę ieškodami amino rūgščių. Kosminėje erdvėje tokių rūgščių rasti nepavyko, bet jie rado etilmetanoatą – cheminę medžiagą, kuri suteikia skonį avietėms. Astronomai ištyrė elektromagnetinį spinduliavimą, kurį skleidžia aukštos temperatūros ir didelio tankio* Sagittarius B2 *regionas, supantis naujai susiformavusią žvaigždę. Tirdami surinktus duomenis, tame pačiame debesyje mokslininkai rado etilmetanoato ir nuodingo propilcianido. Tai didžiausios kosminėje erdvėje iki šiol rastos molekulės. Astronomas A. Belochė pasakė: „Etilmetanoatas suteikia avietėms skonį, tačiau kad susiformuotų kosminės avietės, reikia daugybės kitų molekulių.“*

Fizikinės savybės. Monokarboksirūgščių ir alkoholių esteriai lengvesni už vandenį, lakūs, malonaus kvapo skysčiai. Vandenyje tirpsta tik nedidelės molinės masės esteriai. Esterių virimo ir lydymosi temperatūra žemesnė nei panašios molinės masės karboksirūgščių ir alkoholių, nes tarp esterių molekulių nesusidaro vandeniliniai ryšiai.

Cheminės savybės. Esteriai hidrolizuojasi, t. y. reaguoja su vandeniu:

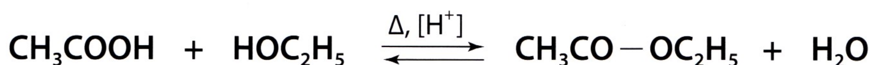


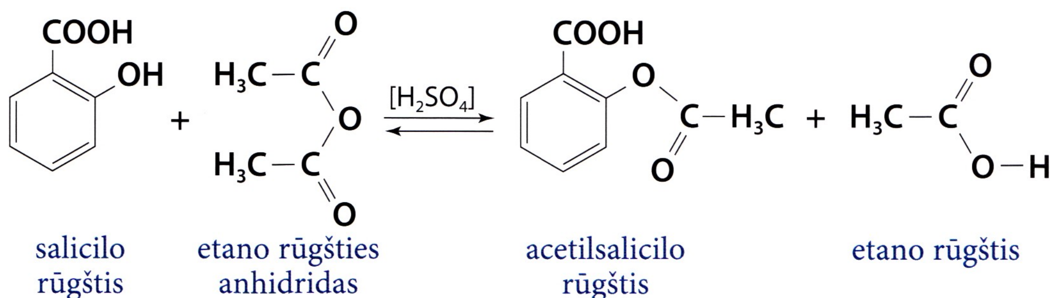
Ši reakcija vyksta ***kaitinant*** ir ***naudojant katalizatorių sieros rūgštį arba šarmą. Kai katalizatorius yra sieros rūgštis, esterių hidrolizės reakcija yra grįžtamóji*, o kai šarmas – negrįžtamóji**.*** Esterių hidrolizės reakcijos, kai katalizatorius yra šarmas, vadinamos ***muĩlinimo reãkcijomis***. Jų metu susidaro ne karboksirūgštis, o jos druska, pavyzdžiui:



Gavimas. Esterius galima gauti reaguojant alkoholiui ir karboksirūgščiai (esant **sieros rūgšties**) arba karboksirūgščių anhidridui:

*Grįžtamoji reakcija – vyksta vienu metu tiesiogine ir atvirštine kryptimis.
**Negrįžtamoji reakcija vyksta tik viena kryptimi.

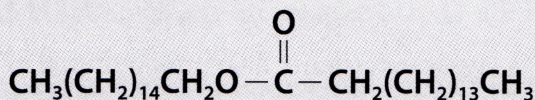

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \xrightleftharpoons{\Delta, [H^+]} CH_3CO-OC_2H_5 + H_2O$$



Esteriai yra gaunami alkoholiams reaguojant ir su neorganinėmis rūgštimis. Prisiminkite nitroglicerolio susidarymo reakciją (žr. 126 psl.).

Naudojimas. Esterių kaip maisto priedų dedama į gaiviuosius gėrimus, saldainius. Kai kurie esteriai yra tirpikliai. Gyvūnų vaškas (esteriai) naudojamas medicinoje ir parfumerijoje įvairiems tepalams ir kremams gaminti. Bičių vašką daugiausia sudaro miricilpalmitatas $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$.

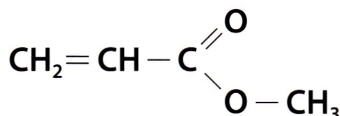
Iš jūrų žinduolio kašaloto galvos išskirtame kietame vaške spermacete daugiausia yra cetilpalmitato:


$$CH_3(CH_2)_{14}CH_2O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2(CH_2)_{13}CH_3$$

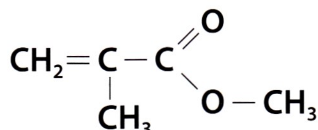


Etiletanoatas (etilacetatas) ir butiletanoatas (butilacetatas) įeina į tirpiklių nagų lakui valyti sudėtį.

Esteriai naudojami plastikams ir sintetiniam pluoštui gaminti. Iš metilakrilato ir metilmetilakrilato, kurių sutrumpintos struktūrinės formulės pateikiamos toliau, gaminami plastikai.

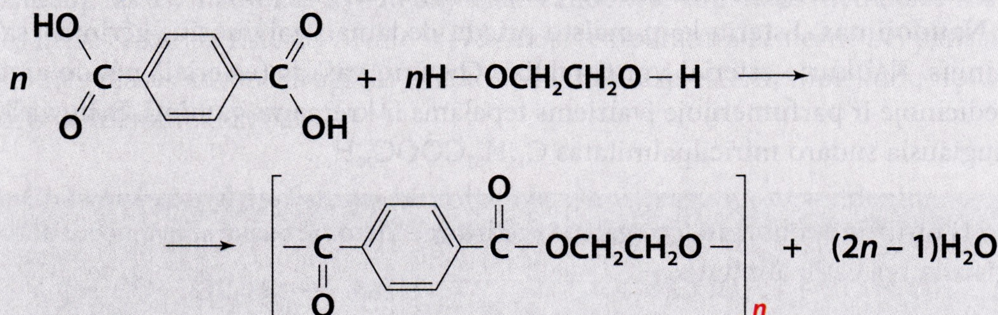


metil-2-propenoatas



metil-2-metil-2-propenoatas

Gaminant polietilentereftalatą pramonėje vykdoma 1,4-benzendikarboksirūgšties (tereftalio rūgšties) ir 1,2-etandiolio (etilenglikolio) polikondensacijos reakcija:



Jis dar vadinamas lavsanù, terilenù, dakronù, poliėsteriu.

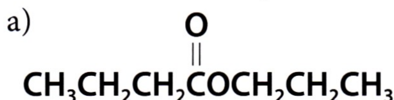


„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Pagal IUPAC nomenklatūrą pavadinkite junginius, kurių sutrumpintos struktūrinės formulės pateiktos.

a)



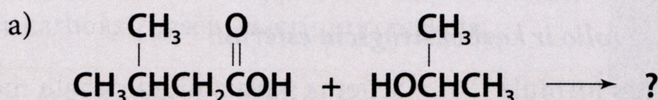
b)

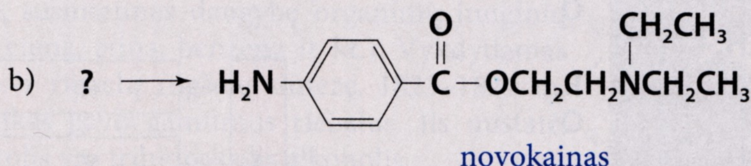


c)



2. Baikite rašyti reakcijų lygtis.

a) 

b) 

3. Parašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:

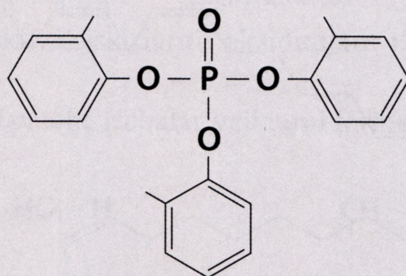
metanas ⟶ brommetanas ⟶ etanas ⟶ chloretanas ⟶ etanolis ⟶ etanalis ⟶ etano rūgštis ⟶ etiletanoatas ⟶ etanolis.

4. Nustatykite organinio junginio molekulinę formulę, jei anglies, vandenilio ir deguonies masės dalys jame yra atitinkamai 54,4 %, 9,2 % ir 36,4 %. Junginio garų santykinis tankis vandenilio atžvilgiu yra 44. Parašykite sutrumpintas struktūrines formules esterių, atitinkančių molekulinę formulę, ir juos pavadinkite.

5. 14,8 g monokarboksirūgšties esterio muilinimo reakcijai sunaudota 113,75 ml 10 % natrio šarmo tirpalo, kurio tankis 1,1 g/ml. Parašykite sutrumpintas esterių struktūrines formules ir juos pavadinkite.

6. Apskaičiuokite etiletanoato, gauto reaguojant 32 g etano rūgšties su 56 g etanolio, masę, jei reakcijos išeiga 80 %.

7. Tepalams gaminti naudojamas esteris triortokrezilfosfatas:



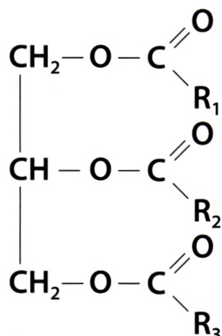
Parašykite šio esterio hidrolizės reakcijos produktus ir juos pavadinkite.

8. Parašykite miricilpalmitato ir cetilpalmitato formulėse (žr. 165 psl.) esančios bendrosios struktūrinės grupės formulę.

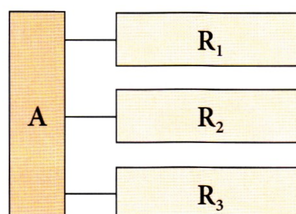
12.1. Riebalai

Riebalaĩ – tai glicerolio ir karboksirūgščių esteriai.

Bendroji riebalų formulė:



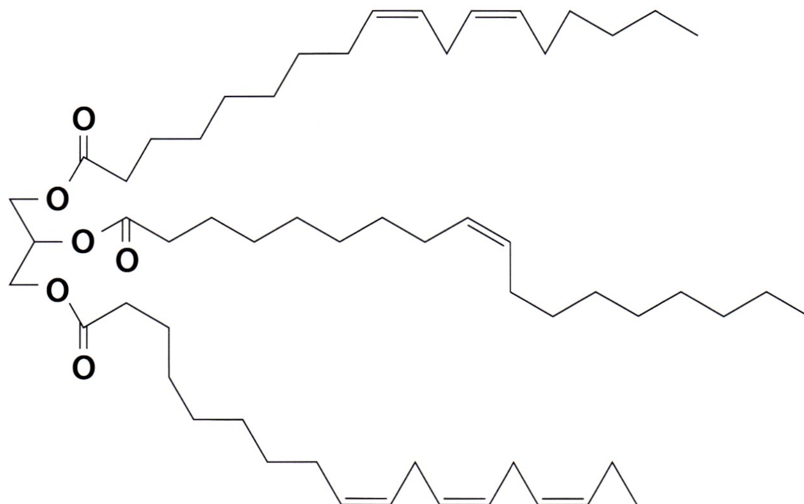
Schema pavaizduota riebalų molekulė:



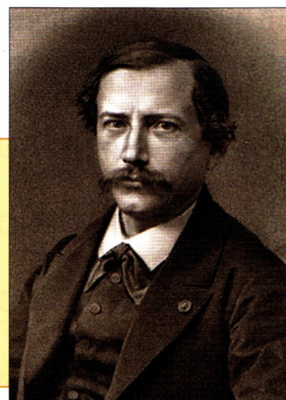
R_1, R_2, R_3 angliavandenilių pakaitai gali turėti nuo 4 iki 26 anglies atomų.

Kadangi į riebalų sudėtį, be glicerolio, įeina ir trijų karboksirūgščių pakaitai, riebalai dažnai vadinami ***triglicerìdais***.

Riebalai yra ***kietõs agregãtinės bū̃senos***, jei pakaitai R_1, R_2, R_3 yra sočiųjų karboksirūgščių, pavyzdžiui, $C_{17}H_{35}COOH$ (oktadekano (stearino) rūgšties), $C_{15}H_{31}COOH$ (heksadekano (palmitino) rūgšties), ir ***skystõs agregãtinės bū̃senos***, jei pakaitai R_1, R_2, R_3 yra nesočiųjų karboksirūgščių, pavyzdžiui, $C_{17}H_{33}COOH$ (*cis*-9-oktadeceno (oleino) rūgšties), $C_{17}H_{31}COOH$ (*cis, cis*-9,12-oktadekadieno (linolo) rūgšties), $C_{17}H_{29}COOH$ (*cis, cis, cis*-9,12,15-oktadekatrieno (linoleno) rūgšties). Pavyzdžiui, svieste yra 3–4 % butano rūgšties esterio. Riebalų skeletinė formulė:

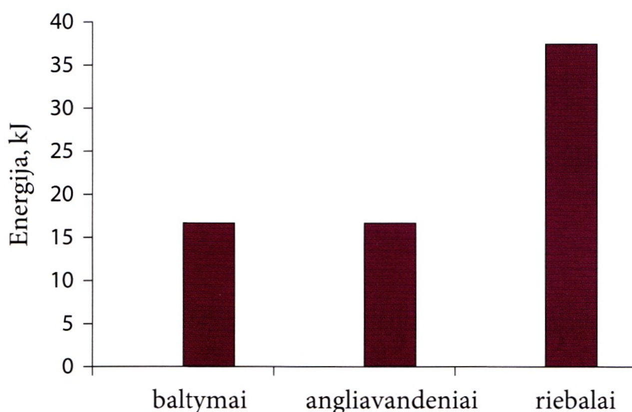


Riebalų sudėtį išaiškino du prancūzai: E. Ševriolis vykdė riebalų hidrolizės reakciją, o M. Bertlo 1854 m. – glicerolio ir karboksirūgščių esterinimo reakciją.



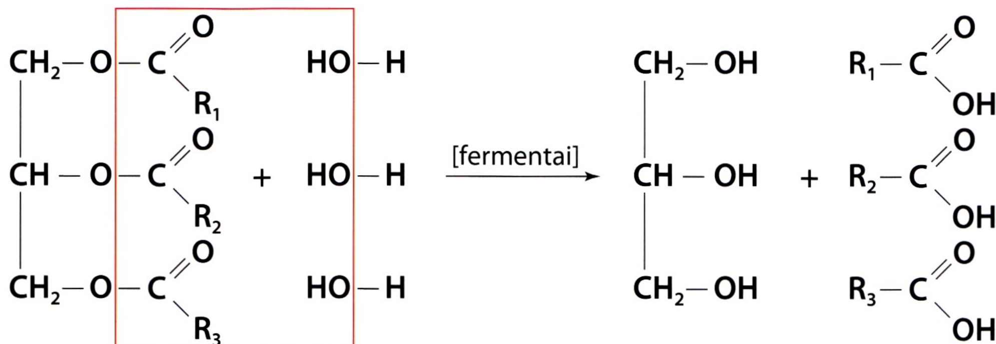
M. Bertlo (1827–1907) – žymus prancūzų kilmės chemikas, susintetinęs daugybę organinių junginių (metaną, eteną, etiną, benzeną ir kt.). Vykdydamas glicerolio ir riebalų rūgščių sintezę, 1823–1824 m. mokslininkas gavo gamtinius riebalus. Jis nustatė, kad glicerolis yra trihidroksilis alkoholis.

Paplitimas gamtoje. Riebalų kartu su baltymais ir angliavandeniais yra randama gyvūnų bei augalų ląstelėse. Jie yra svarbi sudėtinė žmogaus ir gyvūnų maisto ir energijos dalis (15 pav.). Suaugusio žmogaus dienos raciono norma yra 80–100 g riebalų.

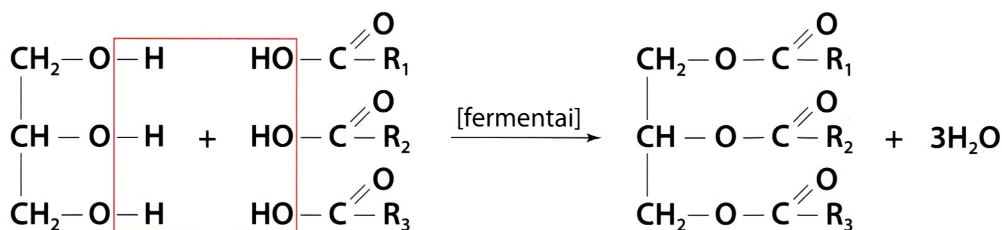


15 pav. Energijos kiekis, išsiskiriantis oksiduojant 1 g maisto medžiagų

Į virškinimo organus patekę riebalai, veikiami fermentų, hidrolizuojasi:



Hidrolizės produktus įsisavina žarnynas, paskui organizmas konkrečiam organui sintetina būdingus riebalus:



Šiuos riebalus kraujas išnešioja į organus ir audinius, kur jie kaupiasi arba vėl hidrolizuojasi ir pamažu oksiduojasi iki anglies(IV) oksido ir vandens.

Fizikinės savybės. Paprastai ***gyvūninės kilmės riebalai, išskyrus žuvų taukus, yra kietos agregatinės būsenos, o augalinės kilmės, išskyrus kokoso aliejų, – skystos agregatinės būsenos.***

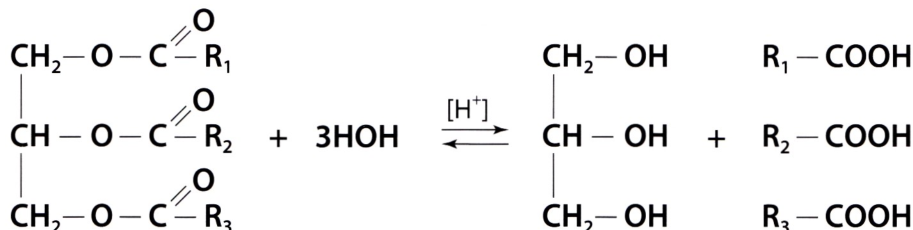
Į riebalų sudėtį įeina įvairių karboksirūgščių pakaitai (žr. 9 lentelę), todėl riebalai neturi tikslios lydymosi temperatūros. Jie minkštėja ir kietėja pamažu esant tam tikram temperatūros intervalui.

9 lentelė. Apytikslė kai kurių riebalų ir aliejų sudėtis (masė, %)

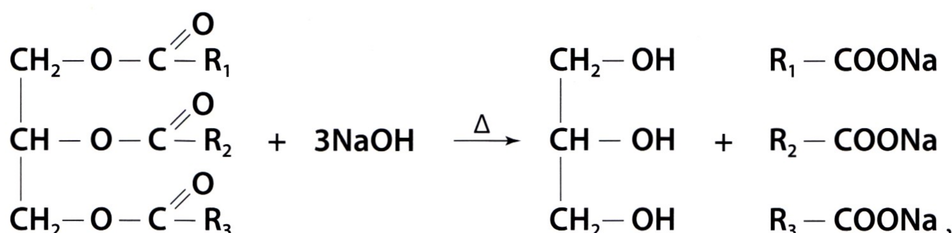
	Sočiosios riebalų rūgštys			**Nesočiosios riebalų rūgštys**	
	Miristo C_{14}	Palmitino C_{16}	Stearino C_{18}	Oleino C_{18}	Linoleno C_{18}
Gyvūninės kilmės riebalai					
Sviestas	10	25	10	25	5
Žmogaus riebalai	3	25	8	46	10
Banginio taukai	8	12	3	35	10
Augalinės kilmės aliejai					
Kukurūzų aliejus	1	10	4	35	45
Alyvuogių aliejus	1	5	5	80	7
Riešutų aliejus	–	7	5	60	20

Riebalai netirpsta vandenyje ir yra lengvesni už jį, bet gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose (angliavandeniliuose, dietileteryje ir kt.). Ši savybė padeda iš drabužių pašalinti riebalų dėmes.

Cheminės savybės. Esant katalizatorių (pavyzdžiui, sieros rūgšties) riebalai hidrolizuojasi, ir susidaro glicerolis ir karboksirūgštys:



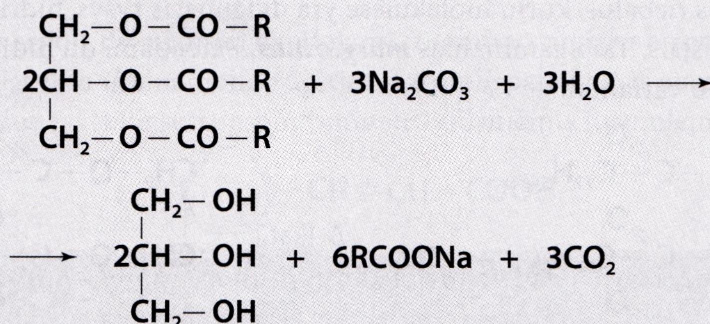
Riebalams reaguojant su šarmais, vyksta muilinimo reakcija:



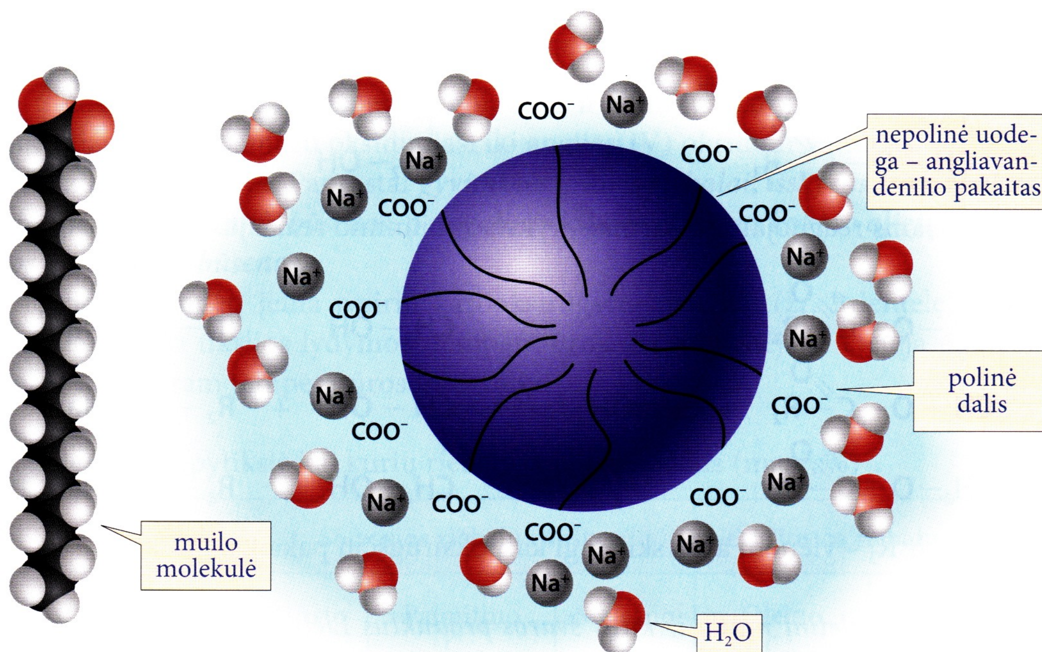
R_1, R_2 ir R_3 – vienodi arba skirtingi karboksirūgščių pakaitai.

Įdomu. *Tualetinį muilą ir kitus švaros produktus Lietuvoje gamina bendrovė „Naujoji Ringuva", turinti fabriką Panevėžyje.*

Muilinimo reakcijų metu gaunamos karboksirūgščių druskos – ***muilaĩ***. Pramonėje riebalams muilinti paprastai naudojamas ne šarmas, o kalcinúotoji sodà Na_2CO_3 arba potãšas K_2CO_3:



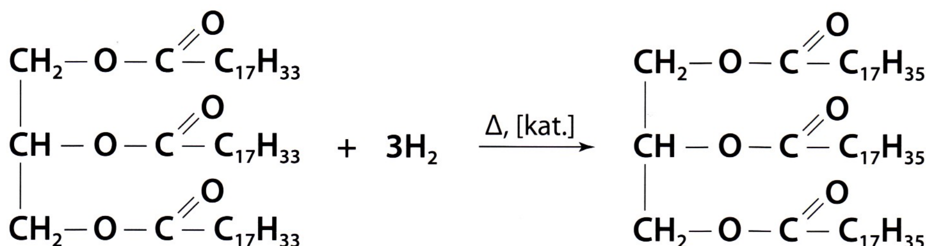
Bendroji kietųjų muilų formulė RCOONa. Kietieji muilai yra, pavyzdžiui, natrio oktadekanoatas (stearatas) arba natrio heksadekanoatas (palmitatas). Skystųjų muilų bendroji formulė RCOOK. Pavyzdžiui, ūkiškas muilas susideda iš riebalų rūgščių druskų ir sodos, todėl šio muilo vandeniniame tirpale fenolftaleinas nusidažo avietine spalva. Muilas plauna riebalines dėmes – riebaluose tirpsta nepolinės angliavandenilių pakaitų uodegos, vaizduojamos 16 pav. ištisinėmis linijomis.

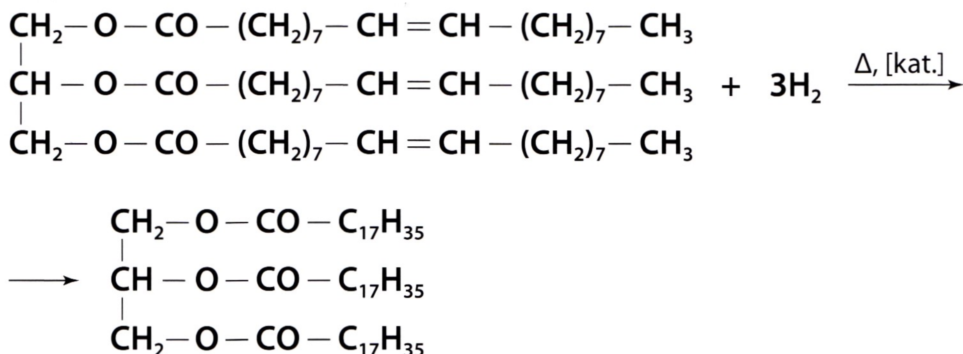


16 pav. Muilo tirpimas riebaluose

Tualetiniame muile sodos nėra, bet pridėta glicerolio, aromatizatorių ir dažiklių.

Skystuosius riebalus, kurių molekulėse yra dvigubasis ryšys, hidrinant galima paversti kietaisiais. Taip gaminamas ***margarìnas***. Pateikiami du hidrinimo reakcijos užrašymo variantai:









Dvigubieji ryšiai lemia augalinių riebalų stabilumą. Ore dažikliai dėl oksidacijos ir polimerizacijos reakcijų džiūsta (kietėja), todėl aliejiniai dažikliai dangas padaro stabilias.

Naudojimas. Riebalai daugiausia vartojami maistui. Seniau iš riebalų buvo gaminamas muilas.

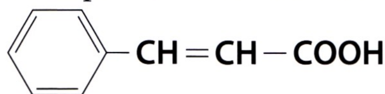
Dabar pasaulyje degalams plačiai naudojamas biodyzelinas: tai rapsų (ar sojų) aliejaus metilesteris (metanoatas). Lietuvojè biodyzeliną gamina dvi įmonės: žemės ūkio bendrovė „Telšių bionergija“ ir UAB „Rapsoilà“. Biodyzelinas gaminamas iš maisto pramonės riebalinių kepimo atliekų.



„Organinė chemija“ ir „Chem 3D“

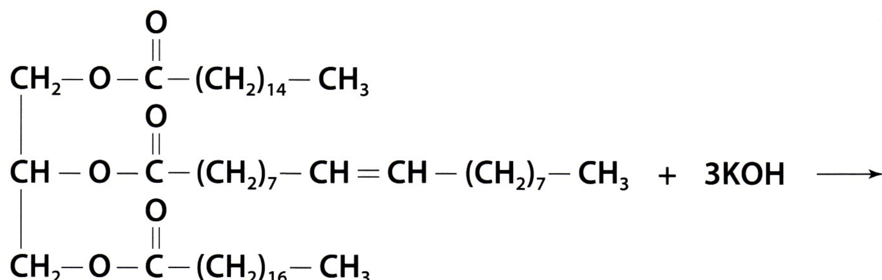
Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Parfumerijoje dažniausiai naudojami cinamòno rūgšties esteriai. Parašykite esterio susidarymo iš cinamono rūgšties (formulė pateikta) ir etanolio reakcijos lygtį, junginius rašykite sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis.

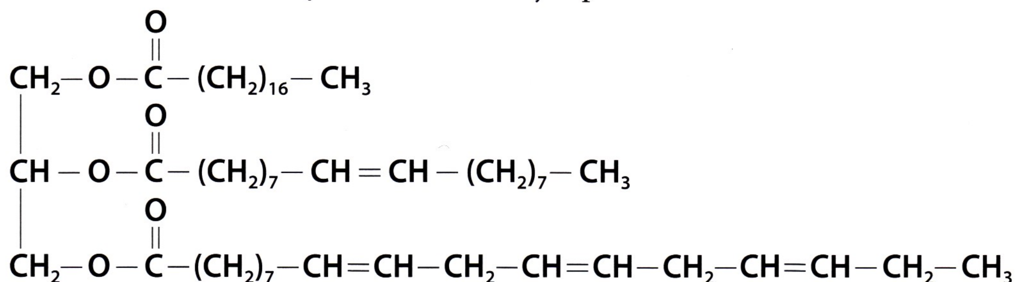


2. Parašykite rūgščių, gautų hidrolizuojant riebalus (jų skeletinė formulė pateikta 168 psl.), sutrumpintas struktūrines formules.

3. Baikite rašyti reakcijos lygtį. Gautus junginius pavadinkite.



4. Pavadinkite riebalų hidrolizės reakcijos produktus.

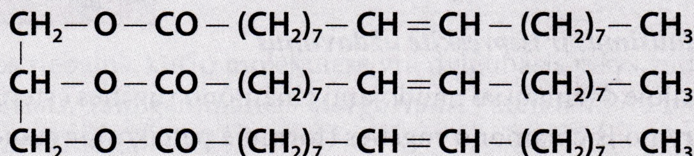


5. Apskaičiuokite, kiek reikia triglicerido, sudaryto iš palmitino rūgšties, norint pagaminti 100 g kieto muilo, kurio sudėtyje yra 83,4 % natrio palmitato.

6. Hidrolizuojant 44,33 g riebalų gauta 5,06 g glicerolio ir sočioji monokarboksirūgštis. Nustatykite jos cheminę formulę, parašykite jos pavadinimą pagal IUPAC nomenklatūrą ir trivialųjį pavadinimą.

7. 35 g triglicerido hidrolizei sunaudota 66,2 ml 20 % koncentracijos (tankis 1,22 g/ml) natrio šarmo tirpalo. Apskaičiuokite triglicerido sudėtį.

8. Lietuvoje biodyzelinas (metilesteris) gaminamas iš rapsų aliejaus (formulė pateikta) atliekant peresterinimo reakciją:



Parašykite ir išlyginkite rapsų aliejuje esančio esterio peresterinimo reakcijos su metanoliu lygtį, junginius rašydami sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis. Pavadinkite rapsų aliejuje esantį esterį.

ANGLIAVANDENIAI, ARBA SACHARIDAI

Angliavandeniai yra paplitę gamtoje. Jie labai svarbūs gyvųjų organizmų ir žmogaus biologiniams procesams. Technikoje jų bendrinis pavadinimas – ***cùkrūs***. ***Angliavandẽniai – tai organiniai junginiai, kurių sudėtyje yra kelios hidroksigrupės ir viena karbonilo grupė.*** Tai polihidroksikarboniliai junginiai. Angliavandeniais šie junginiai buvo pavadinti 19 a., nes jų bendrąją formulę atitiko formulė $\mathbf{C_n(H_2O)_m}$ ($\boldsymbol{n \geq 3}$). Tačiau šis pavadinimas netikslus. Yra žinoma ir tokių angliavandenių, kurių sudėtis neatitinka pateiktos bendrosios formulės. Be to, yra junginių (metanalis HCHO (CH_2O) ir etano rūgštis CH_3COOH ($C_2(H_2O)_2$), kurių sudėtis atitinka bendrąją angliavandenių formulę. Todėl angliavandenius tikslinga vadinti ***sachar̃idais***.

Įdomu. *1844 m. vokietis K. Šmidtas pasiūlė „angliavandenių" terminą. Vėliau jis nustatė cukraus kiekį žmogaus kraujyje.*

Pagal struktūrą sacharidai (angliavandeniai) skirstomi į monosacharidus, oligosacharidus ir polisacharidus. 10 lentelėje pateikta sacharidų skirstymas ir kai kurie pavyzdžiai. Monosacharidai nereaguoja su vandeniu, t. y. nesihidrolizuoja, o oligosacharidai ir polisacharidai hidrolizuojasi. Monosacharidų molekulėse gali būti nuo 3 iki 10 anglies atomų.

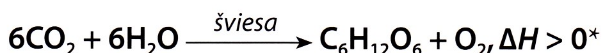
Oligosacharidai susideda iš 2–20 monosacharidų. Mokyklos organinės chemijos kurse iš oligosacharidų nagrinėsime tik ***disacharidùs***. ***Polisachar̃idai – tai junginiai, kurių hidrolizės reakcijos metu susidaro daug monosacharidų molekulių.***

10 lentelė. Sacharidų klasifikacija

Sacharidai (angliavandeniai)		
Monosacharidai	**Oligosacharidai**	**Polisacharidai**
Gliukozė Fruktozė	Sacharozė	Krakmolas Celiuliozė

Įdomu. *1890 m. vokietis E. Fišeris pasiūlė angliavandenių nomenklatūrą ir klasifikaciją, o 1915 m. V. Hevuorzas – angliavandenių molekulių ciklines formules.*

Sacharidai (angliavandeniai) kartu su baltymais ir riebalais sudaro gyvųjų organizmų ląsteles. Augalai sintetina sacharidus fotosintezės metu iš anglies(IV) oksido ir vandens:



$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{šviesa}} C_6H_{12}O_6 + O_2, \Delta H > 0^*$$

Fotosintezės reakcija yra ***endotèrminė reãkcija****, nes augalai naudoja saulės šviesą.

> * Prisiminkite 8 arba 9 klasės chemijos kursą. ***Endotèrminėmis reãkcijomis*** vadinamos reakcijos, kurių metu naudojama šiluma, o ***egzotèrminėmis***, – kurių metu išsiskiria šiluma.
> $\Delta H > 0$ – endoterminė reakcija, $\Delta H < 0$ – egzoterminė reakcija.

Nomenklatūra. Sacharidai dažniausiai vadinami trivialiaisiais pavadinimais. Tokių pavadinimų baigmuo yra ***-ozė***. Nors tarptautinė IUPAC nomenklatūra ir atspindi sacharidų struktūrą, tačiau yra gremėzdiška, todėl retai vartojama.

Fizikinės savybės. Sacharidai – kietosios medžiagos, dažniausiai baltos spalvos. Monosacharidų ir disacharidų savybės labai panašios į sacharozės (cukraus) savybes. Jie gerai tirpsta vandenyje, ypač šiltame. Verdančiame vandenyje jų tirpumas neribotas. Ataušinti koncentruoti cukraus tirpalai (***sìrupai***) yra labai stabilūs, nors ir yra persotinti tirpalai. Tačiau ilgainiui sirupai susicukruoja – iškrinta cukraus kristalai.

Lėtai kaitinami monosacharidai ir disacharidai išsilydo. Lydalui auštant susidaro amorfinės masės medžiaga – ***karamèlė***.

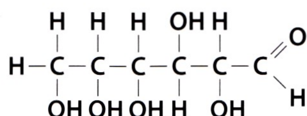
> Prisiminkite 6–8 klasių gamtos pamokas, kuriose mokėtės gaminti saldainius. Aukštoje temperatūroje monosacharidai ir disacharidai suỹra.

Polisacharidai yra nesaldūs ir netirpsta vandenyje. Krakmolo molekulės karštame vandenyje išbrinksta ir sudaro klampios masės tirpalą. Taip gaminamas kisielius ir ***kleĩsteris****. Polisacharidų negalima išlydyti – jie anglėja.

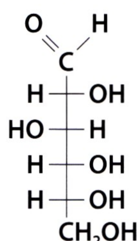
> * ***Kleĩsteris*** – plikytas krakmolo arba miltų koloidinis tirpalas.

13.1. Monosacharidai. Gliukozė ir fruktozė

Gliukòzės formulė $\mathbf{C_6H_{12}O_6}$. Eksperimentais nustatyta, kad 1 molis gliukozės reaguoja su 5 moliais etano rūgšties. Vadinasi, gliukozės molekulėje yra 5 hidroksigrupės. Gliukozei būdinga ir „sidabrinio veidrodžio" reakcija. Tai rodo, kad jos molekulėje yra aldehidams būdinga karbonilo funkcinė grupė, kuri tegali būti C grandinės pabaigoje. Taigi gliukozė yra polihidroksilis alkoholis aldehidas. Įrodyta, kad gliukozės molekulės C atomų grandinė yra atvira (aldehidinė forma):

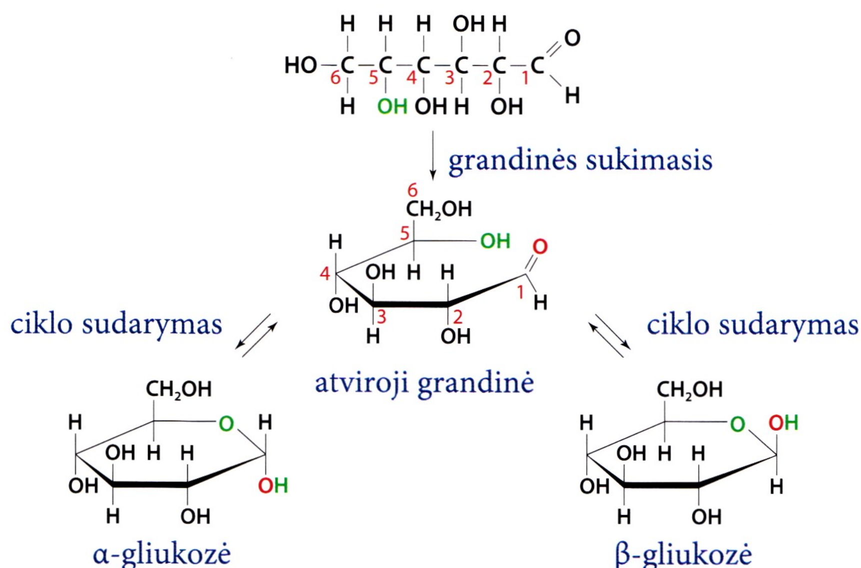


nesutrumpinta struktūrinė formulė



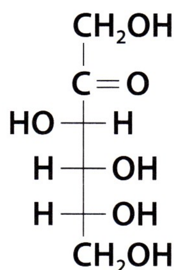
skeletinė formulė, nurodanti tik funkcines grupes

Gliukozei būdinga ne tik atviroji C atomų grandinė, bet ir ciklinė struktūra. Kadangi C atomai, susijungę viengubuoju σ ryšiu, gali suktis apie jį, tai gliukozės molekulės išsilenkia ir prie penkto C atomo esanti hidroksigrupė priartėja prie aldehido grupės. Tada veikiant hidroksigrupei trūksta π ryšys, prie laisvojo ryšio prisijungia H atomas ir susidaro šešianaris ciklas, kuriame aldehido grupės jau nėra. Nustatyta, kad vandenyje egzistuoja abi gliukozės struktūros formos – atviroji ir ciklinė, tarp jų yra pusiausvyra:

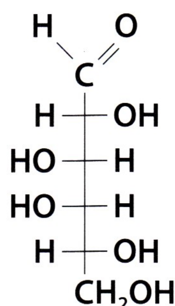


Gliukozės atvirosios grandinės molekulėse aldehido grupė gali laisvai suktis apie pirmą ir antrą C atomus jungiantį σ ryšį, o ciklinės struktūros molekulėse negali. Todėl ciklinė gliukozės formos molekulė turi skirtingą erdvinę struktūrą: 1) α-gliukozės forma – prie pirmo ir antro C atomų esančios hidroksigrupės yra vienoje ciklo pusėje; 2) β-gliukozės forma – prie pirmo ir antro C atomų esančios hidroksigrupės yra skirtingose ciklo pusėse.

Izomerija. Yra žinoma ir kitų monosacharidų, kurių molekulės formulė $C_6H_{12}O_6$, pavyzdžiui, fruktozė, galaktozė (pateiktos skeletinės formulės, nurodančios tik funkcines grupes):

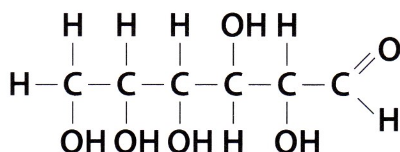


fruktozė

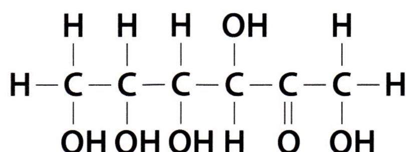


galaktozė

Svarbus yra gliukozės izomeras fruktozė, kuri, priešingai nei gliukozė, yra polihidroksilis alkoholis ketonas:

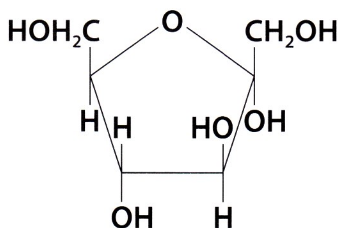


gliukozė

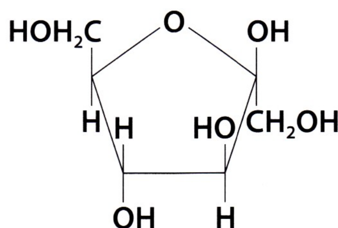


fruktozė

Fruktozė, kaip ir gliukozė, gali būti ir ciklinių formų:



α-fruktozė



β-fruktozė

Monosacharidų molekulės gamtoje daugiausia yra ciklinės formos. Monosacharidų kristalai sudaryti tik iš ciklinių molekulių, o tirpale ciklinės struktūros molekulės sudaro ~99 %.



Fizikinės savybės. Gliukozė – bespalvė kristalinė saldaus skonio vandenyje tirpi medžiaga. Iš vandens ji išsikristalizuoja kristalohidrato $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ pavidalo. Daug gliukozės yra vynuogėse.

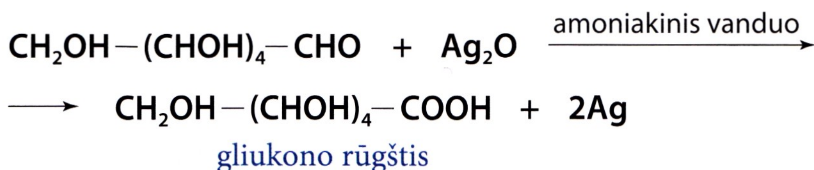
Remdamiesi molekulės sandara, paaiškinkite gliukozės tirpumą vandenyje.

Cheminės savybės. Gliukozei būdingos alkoholių ir aldehidų savybės.

1. ***Karbonilo grupės reakcijos***

Nors, kaip minėta, tik maža dalis gliukozės molekulių vandeniniame tirpale yra atviros grandinės, jų užtenka, kad vyktų karbonilo grupės reakcijos. Gliukozė, kaip ir aldehidai, lengvai oksiduojasi.

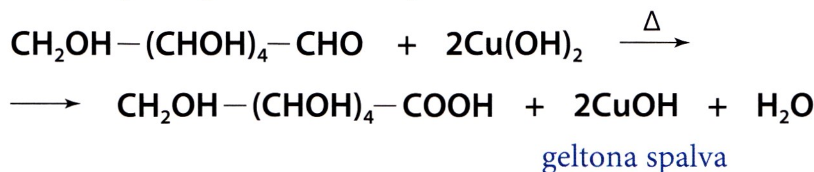
1) Jai būdinga „sidabrinio veidrodžio“ reakcija (kokybinė gliukozės reakcija):



$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + Ag_2O \xrightarrow{\text{amoniakinis vanduo}}$$

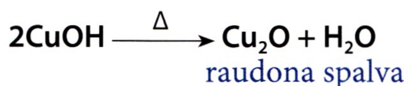
$$\longrightarrow \underset{\text{gliukono rūgštis}}{CH_2OH-(CHOH)_4-COOH} + 2Ag$$

2) Būdinga reakcija su šviežiai pagamintu vario(II) hidroksidu $Cu(OH)_2$ ***kaitinant*** (kokybinė gliukozės reakcija):



$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta}$$

$$\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-COOH + \underset{\text{geltona spalva}}{2CuOH} + H_2O$$

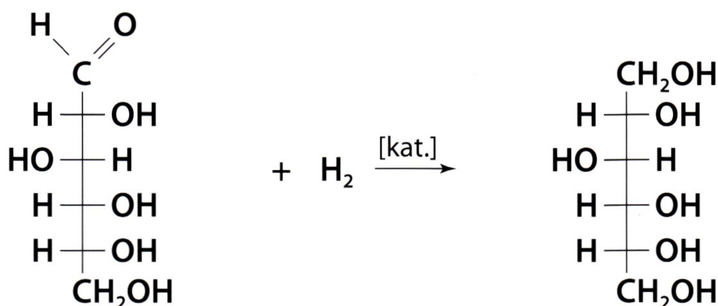


$$2CuOH \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{raudona spalva}}{Cu_2O} + H_2O$$

3) Veikiama reduktorių, gliukozė redukuojasi į alkoholį. Štai keli hidrinimo reakcijos užrašymo variantai:

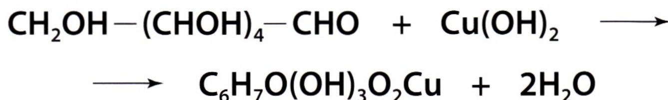
$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + H_2 \xrightarrow{[kat.]} CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

sorbitolis



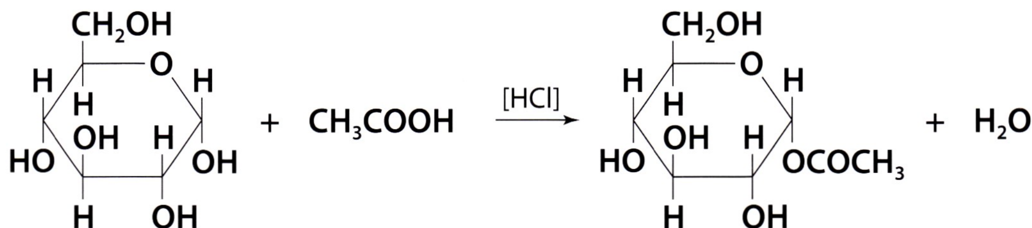
2. ***Hidroksigrupėms būdingos reakcijos***

1) Gliukozės vandeninis tirpalas reaguoja su šviežiai pagamintu vario(II) hidroksidu $Cu(OH)_2$ ir susidaro mėlynos spalvos tirpalas (kokybinė reakcija):



Prisiminkite glicerolio reakciją su šviežiai pagamintu vario(II) hidroksidu.

2) Kaip ir polihidroksiliai alkoholiai, monosacharidai reaguoja su karboksirūgštimis ir susidaro esteriai. Monosacharidų esterinimo reakcijos lengviausiai vyksta prie C atomo, susidariusio iš karbonilo grupės:



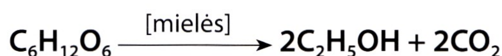
Esant karboksirūgšties pertekliui, susidaro sudėtingesnės sandaros esteris.
Parašykite reakcijos lygtį, kai sunaudojama 5 mol etano rūgšties.

3. ***Specifinės gliukozės reakcijos – rūgimas***

Veikiama fermentų gliukozė rūgsta. Rūgimas gali būti įvairus:

1) alkoholinis rūgimas naudojant mieles (17 pav.):

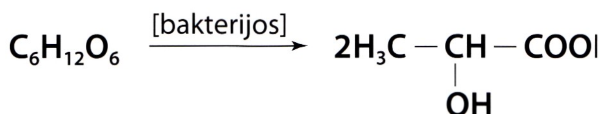




$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{[\text{mielės}]} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

17 pav. Naminio vyno gavimas iš uogų sulčių

2) pienarūgštis rūgimas naudojant pieno rūgšties bakterijas:



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{[\text{bakterijos}]} 2H_3C-CH(OH)-COOH$$

2-hidroksipropano, arba pieno, rūgštis



Ši rūgštis susidaro sunkiai dirbant ar sportuojant.

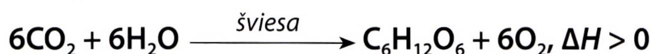
3) sviestarūgštis rūgimas ore:



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{[\text{bakterijos}]} C_3H_7COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

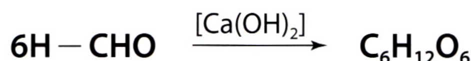
Dėl susidariusios butano rūgšties sviestas apkarsta.

Gavimas. Gamtoje gliukozė susidaro vykstant fotosintezės reakcijai:



$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{šviesa}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2,\ \Delta H > 0$$

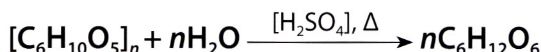
Gliukozę galima gauti iš metanalio, kai katalizatorius kalcio hidroksidas:



$$6H-CHO \xrightarrow{[Ca(OH)_2]} C_6H_{12}O_6$$

Pirmasis šią reakciją 1861 m. atliko rusų mokslininkas A. Butlerovas.

Pramoniniu būdu gliukozė dažniausiai gaunama iš krakmolo, kai katalizatorius sieros rūgštis:



$$[C_6H_{10}O_5]_n + nH_2O \xrightarrow{[H_2SO_4],\ \Delta} nC_6H_{12}O_6$$

Naudojimas. Gliukozė – vertingas maisto produktas. Ši stiprinanti organizmą medžiaga vartojama medicinoje, nes gliukozei oksiduojantis lėtai skiriasi energija:



$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O,\ \Delta H < 0$$

Gliukozė naudojama konditerijos pramonėje, silpnų alkoholinių gėrimų gamyboje.

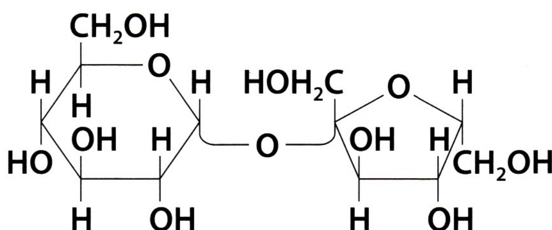


„Organinė chemija" ir „Chem 3D"



13.2. Oligosacharidai. Sacharozė

Sacharòzės molekulinė formulė $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sacharozės molekulė susideda iš α-gliukozės ir β-fruktozės molekulių fragmentų:



Paplitimas gamtoje. Sacharozės yra cukriniuose runkeliuose (16–20 %) ir cukranendrėse (14–26 %). Šiek tiek sacharozės kartu su gliukoze yra daugelio augalų vaisiuose ir lapuose.

Įdomu. *Kinai ir indai gerdavo saldžias cukranendrių sultis 200 m. p. Kr. Vėliau cukranendrės paplito Egiptè, Graĩkijoje.*

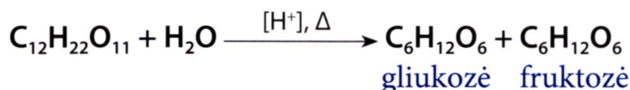
1747 m. Berlýno vaistininkas Margrafas nustatė, kad cukriniuose runkeliuose yra 16 % cukraus.

1801 m. buvo pastatytas pirmasis cukraus fabrikas. Iki 1855 m. cukrus daugiausia buvo gaminamas iš cukranendrių, o nuo 1890 m. – iš cukrinių runkelių.

Lietuvojè pirmasis cukraus fabrikas pastatytas Marijámpolėje 1931 m. Dabar, be Marijámpolės, dar veikia cukraus fabrikai Panevėžyjè ir Kėdáiniuose.

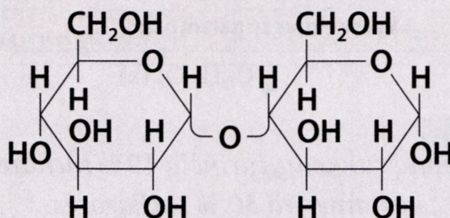
Fizikinės savybės. Gryna sacharozė – bespalviai saldaus skonio kristalai, gerai tirpstantys vandenyje.

Cheminės savybės. Sacharozės vandeniniam tirpalui būdinga reakcija su vario(II) hidroksidu – tirpalas tampa mėlynas. „Sidabrinio veidrodžio“ reakcija sacharozei nebūdinga, vadinasi, joje nėra funkcinės aldehido grupės. Veikiama mineralinių rūgščių, kai aukšta temperatūra, sacharozė hidrolizuojasi:

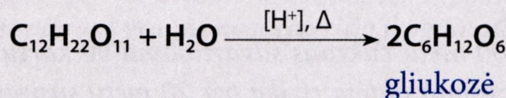


Įdomu. *Kitaip nei medicinoje vartojama gliukozė, sacharozė nėra organizmą stiprinanti medžiaga. Suleisto į veną sacharozės tirpalo organizmas nepasiima ir pašalina kartu su šlapimu. Organizmas sacharozę įsiurbia tik su maistu: virškinama ji hidrolizuojasi ir skyla į gliukozę ir fruktozę.*

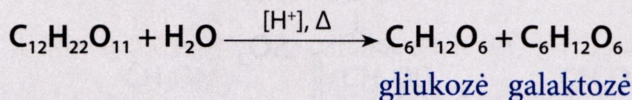
Sacharozės izomerai yra ***maltòzė*** ir ***laktòzė*** (pieno cukrus):



Maltozė gaunama iš krakmolo. Veikiama mineralinių rūgščių, aukštoje temperatūroje maltozė hidrolizuojasi:



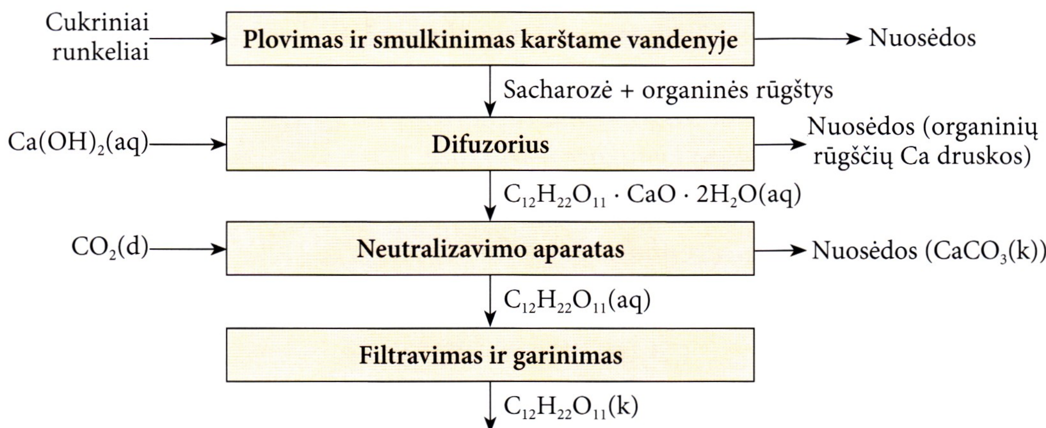
Laktozės yra piene. Tai labai vertinga ir maistinga medžiaga. Veikiama mineralinių rūgščių, kai aukšta temperatūra, laktozė hidrolizuojasi:



Galaktozė (sandarą žr. 178 psl.) yra fruktozės ir gliukozės izomeras.

Įdomu. *Užbėrus ant cukraus kristalų truputį cigarečių pelenų, cukrus, įkištas į liepsną, užsidega ir spragsėdamas dega melsvai geltona liepsna. Pelenai šioje reakcijoje yra katalizatorius.*

Gavimas. Sacharozė gaunama iš cukrinių runkelių arba cukranendrių. Gavimo metu cheminiai kitimai nevyksta, sacharozė tik išgryninama. Cukrus gaminamas pagal tokią supaprastintą technologinę schemą:

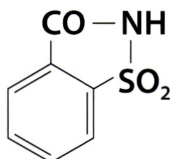


Įdomu. *Iš 100 kg cukrinių runkelių, turinčių 19 % sacharozės, gaunama ~16,5 kg cukraus ir ~2,2 kg sirupo, kuriame yra 50 % sacharozės.*

Vartojimas. Sacharozė vartojama maistui ir konditerijos pramonėje. Hidrolizės reakcijos metu iš sacharozės gaunamas dirbtinis medus.

Įdomu. *Apie cukrų*

Per pastaruosius 200 metų cukraus suvartojama 50 kartų daugiau. Dietologai teigia, kad daug jo vartojant didėja rizika per 20 metų susirgti diabetu. Ar galima cukrų pakeisti? Pirmieji cukraus pakaitalai buvo sintetinės medžiagos. Pirmasis buvo 1879 m. susintetintas sacharinas:



Jis 400–500 kartų saldesnis už cukrų, tačiau įbėrus jo daugiau juntamas nemalonus skonis.

Vartojamas mažomis dozėmis sacharinas nekenkia, o didesnis jo kiekis gali sukelti virškinimo sutrikimų.

Geriausias sintetinis pakaitalas – sorbitolis $CH_2OH–(CHOH)_4–CH_2OH$. *Pirmą kartą jis gautas iš bruknių. Sergantiems diabetu žmonėms jo galima suvartoti iki 30 g per parą.*

Ksilitolis $CH_2OH–(CHOH)_3–CH_2OH$ *buvo gautas iš uogų ir vaisių. Ši netoksiška medžiaga mažina dantų karieso riziką. Ji brangesnė už sorbitolį.*

Pasaulyje vis daugiau suvartojama rudojo, t. y. neišgryninto, cukraus. Jo daug vartojama Ìndijoje ir Vakarų̃ Euròpoje. Rudasis cukrus – tai tarpinis cukraus gamybos produktas.

Eksperimentai su žiurkėmis parodė, kad rudasis cukrus ilgina gyvenimo trukmę.

Žiurkės	Gyvenimo trukmė, mėn.
Kontrolinės	20
Ėdusios cukrų	17,5
Ėdusios rudąjį cukrų	27,5



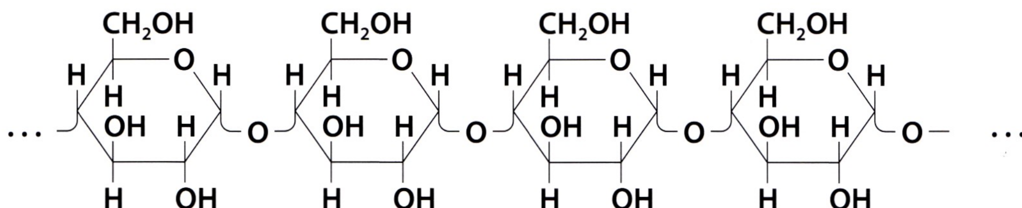
„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

13.3. Polisacharidai. Krakmolas ir celiuliozė

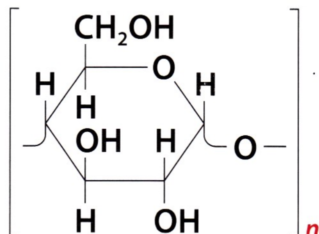
Polisacharìdai – tai didelės molinės masės medžiagos (polimerai), kurių elementarioji grandis (monomeras) yra monosacharido fragmentas.

Krakmolas

Krakmõlas – gamtinis polimeras, kurio molekulės sudarytos iš atskirų $C_6H_{10}O_5$ grandžių. Krakmolo cheminė formulė $(C_6H_{10}O_5)_n$ (*n* gali būti keletas tūkstančių):



Nustatyta, kad krakmolo makromolekulės susideda iš α-gliukozės ciklinių molekulių likučių, t. y. susidaro iš ciklinių α-gliukozės molekulių vykstant polikondensacijos reakcijoms. Paprasčiausia krakmolo makromolekulės grandis vaizduojama taip:

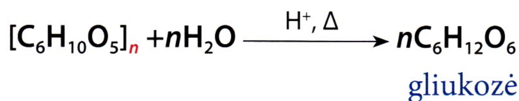


Fizikinės savybės. Krakmolas – balti, šaltame vandenyje netirpūs milteliai. Karštame vandenyje krakmolas išbrinksta, ir susidaro ***kleĩsteris***.

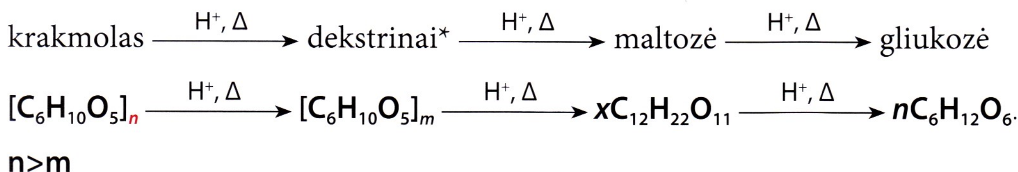
Cheminės savybės. Krakmolas reaguoja su jodu – tai kokybinė krakmolo reakcija. ***Atšaldytas krakmolo kleisteris įdėjus jodo pamėlynuoja, nes susidaro sudėtingos sandaros kompleksinis junginys.*** Šildant kleisterį, mėlynumas išnyksta, o atšaldžius vėl pasirodo. Ši krakmolo savybė taikoma norint nustatyti, ar maisto produktuose yra krakmolo.

Prisiminkite eksperimentą, kurį atlikote 10 klasėje. Užlašinus jodo ant perpjautos bulvės, ji mėlynuoja. Šia reakcija tikrinamas vaisių, pavyzdžiui, obuolių, sunokimas. Jei ant perpjauto obuolio užlašinus jodo tinktūros mėlynuoja tik plotas apie sėklas, obuolys neprinokęs.

Krakmolas hidrolizuojasi:



Hidrolizė vyksta laipsniškai:



* ***Dekstrĩnas*** – krakmolo dalinio skilimo produktas.

Gavimas. Krakmolas išgaunamas daugiausia iš bulvių ir grūdinių kultūrų. Eksperimentais įrodyta, kad žmogaus organizmas nevienodai virškina grūdinių kultūrų ir bulvių krakmolą. Grūdinių kultūrų krakmolas virškinamas 8–12 kartų ilgiau nei bulvių krakmolas.

Naudojimas. Krakmolas yra vertingas maisto produktas. Kad žmogaus organizmas jį galėtų virškinti lengviau, krakmolo turintys produktai apdorojami termiškai: bulvės verdamos, duona kepama. Tada krakmolas iš dalies hidrolizuojasi virsdamas ***dekstrìnais***. Virškinimo sistemoje dekstrinai toliau hidrolizuojasi į gliukozę, ją organizmas pasiima lengvai. ***Gliukòzės*** perteklius organizme virsta ***glikogenù*** (organizmo krakmolu). Glikogènas – rezervinė medžiaga, kurią organizmas gali paversti gliukoze, ypač daug glikogeno yra kepenyse (apie 10 %).

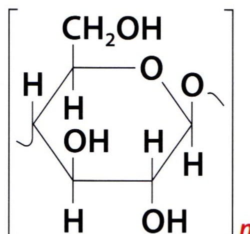
Buityje krakmolas buvo naudojamas skalbiniams standinti. Laidant skalbinius, krakmolas iš dalies hidrolizuojasi ir virsta dekstrinu. Ant audinio dekstrinas sudaro ploną plėvelę, kuri audiniui suteikia blizgesį ir apsaugo jį nuo susitepimo.

Įdomu. *Lietuvõs prekybos tinklai parduoda ekologinius pirkinių maišelius iš biologiškai suỹrančios medžiagos. Jos pagrindą sudaro* ***kukurū̃zų krakmõlas****. Šie maišeliai suỹra per 1–2 metus.*

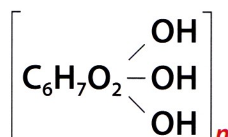


Celiuliozė

Celiuliòzė – gamtinis polimeras, kurio molekulė sudaryta iš β-gliukozės fragmentų:



Kiekviename gliukozės molekulės fragmente yra trys hidroksigrupės. Celiuliozės formulė:



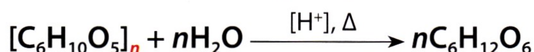
$$\left[C_6H_7O_2(OH)_3 \right]_n$$

Gamtinių, kaip ir sintetinių, polimerų savybės priklauso nuo polimerą sudarančių grandžių skaičiaus (polimerizacijos laipsnio) *n* ir jų struktūros. Nustatyta, kad celiuliozės polimerizacijos laipsnis *n* daug didesnis už krakmolo. Celiuliozės makromolekulėse yra 1 500–12 500 gliukozės molekulių fragmentų, jos yra tik linijinės struktūros (krakmolo – šakotos), todėl celiuliozė sudaro pluoštus (linų, medvilnės, kanapių).

Paplitimas gamtoje. Gamtoje celiuliozė susidaro augaluose vykstant fotosintezei, celiuliozė – augalų ląstelių sienelės pagrindinė dalis. Medvilnės pluošte yra 98 % celiuliozės, linų ir kanapių pluoštas taip pat sudarytas daugiausia iš celiuliozės. Medienoje yra ~50 % celiuliozės.

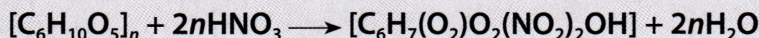
Fizikinės savybės. Celiuliozė – tai pluoštinė medžiaga, netirpstanti vandenyje ir daugelyje tirpiklių. Ji tirpsta tik vario(II) hidroksido ir amoniakinio vandens tirpale (Šveicerio reagente $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$) ir su juo reaguoja.

Cheminės savybės. Celiuliozei būdinga laipsniška ***hidrolìzės*** reakcija:



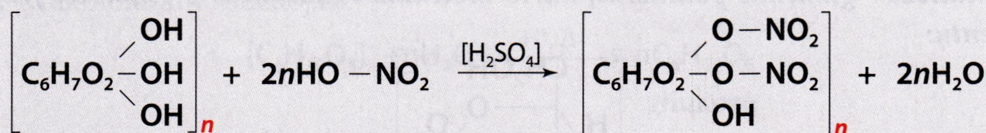
$$[C_6H_{10}O_5]_n + nH_2O \xrightarrow{[H^+],\ \Delta} nC_6H_{12}O_6$$

Celiuliozei, kurioje yra trys hidroksigrupės, taip pat būdingos reakcijos su karboksirūgštimis ir neorganinėmis rūgštimis – ***estèrinimo reãkcijos.*** Celiuliozei reaguojant su ***neorgãninėmis rūgštimìs*** susidaro dinitroceliuliozė ir trinitroceliuliozė:

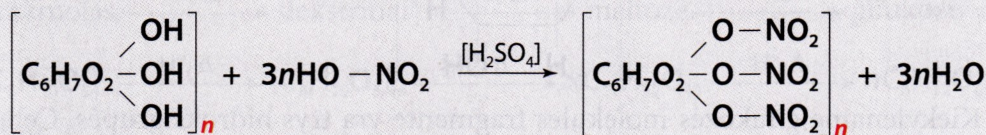


$$[C_6H_{10}O_5]_n + 2nHNO_3 \longrightarrow [C_6H_7(O_2)O_2(NO_2)_2OH] + 2nH_2O$$

dinitroceliuliozė

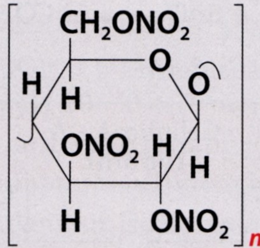


$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}\right]_n + 2nHO-NO_2 \xrightarrow{[H_2SO_4]} \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}-O-NO_2\\-O-NO_2\\-OH\end{matrix}\right]_n + 2nH_2O$$

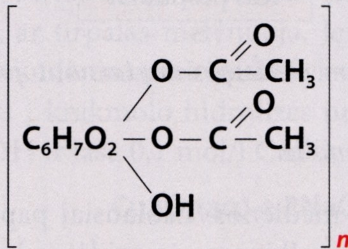


$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}\right]_n + 3nHO-NO_2 \xrightarrow{[H_2SO_4]} \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}-O-NO_2\\-O-NO_2\\-O-NO_2\end{matrix}\right]_n + 3nH_2O$$

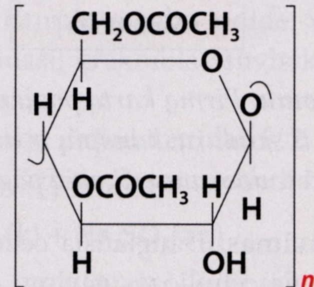
Trinitroceliuliozės molekulės fragmentas:



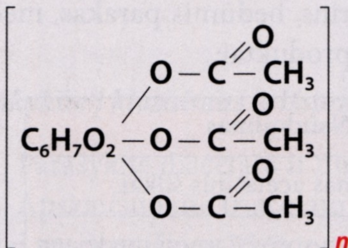
Celiuliozei reaguojant su karboksirūgštimis susidaro diacetatas ir triacetatas (acetatiniai šilkai):



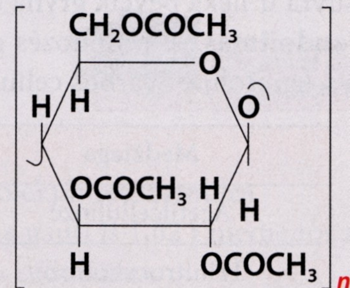
arba



diacetatas



arba



triacetatas

UAB „Korelità" yra vienintelė Báltijos regiono įmonė, gaminanti acetatinius siūlus. Jiems būdingas natūralus blizgesys, jų puikios antistatinės savybės, jie malonūs ir švelnūs odai tarsi natūralus šilkas.

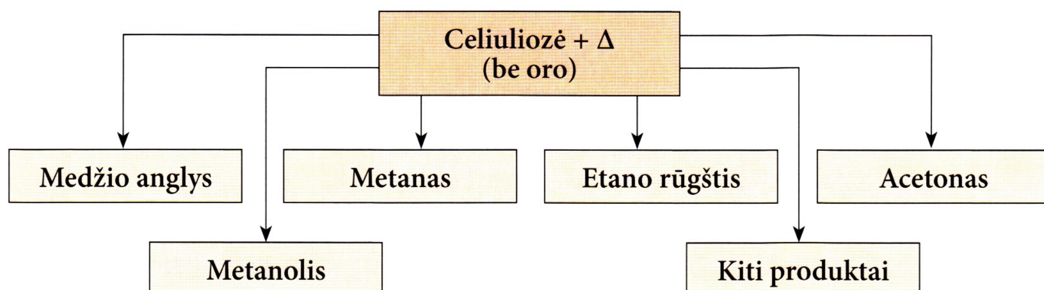


Celiuliozė dega ore:



$$[C_6H_{10}O_5]_n + 6nO_2 \longrightarrow 6nCO_2 + 5nH_2O$$

Kaitinant celiuliozę be oro, susidaro:



Įdomu. *Pirmą kartą popierius buvo gautas 105 m. Pekìno rūmų tarnautojo Cai Luno iš skudurų, kanapių ir linų.*

Iš 1 tonos sausų durpių pagaminama ~150 l etanolio.

Gavimas. Daugiausia celiuliozės gaunama iš medienos. Labiausiai paplitęs sulfitinis celiuliozės gavimo būdas: mediena susmulkinama ir pridėjus kalcio arba natrio hidrosulfito šildoma autoklave (150 °C, 0,5 MPa). Pašalinės medžiagos suỹra ir lieka beveik gryna celiuliozė.

Naudojimas. Iš celiuliozės gaminamas popierius, bedūmis parakas, medžio anglys, kanifolija. Svarbūs celiuliozės esterinimo produktai:

Medžiaga	Naudojimas
Acetilceliuliozė	Gaunamas acetatinis šilkas
Trinitroceliuliozė (piroksilinas)	Naudojama kaip sprogstamoji medžiaga (gaunamas bedūmis parakas)
Dinitroceliuliozė (koloksilinas)	Gaunamas kolodijus (standi plėvelė, naudojama medicinoje)

Žmogaus organizmas celiuliozės nevirškina. Tačiau žmogui būtina valgyti daug ląstelienos turinčių produktų, pavyzdžiui, daržovių. Celiuliozė absorbuoja* prie sienelių prilipusias nesuvirškintas maisto medžiagas ir išvalo virškinimo sistemą.

**Absòrbcija* – medžiagos sugėrimas iš dujų ar skysčių visu absorbento tūriu.

Laboratoriniai darbai

1) Pergamento galima pasigaminti iš filtro popieriaus. Į porceliano lėkštelę įpilkite 20 ml distiliuoto vandens ir atsargiai 30 ml koncentruotos sieros rūgšties. Plastikiniu pincetu į tirpalą 20–30 sek. panardinkite kelis filtro popierėlius. Tada juos išimkite ir panardinkite į stiklinę vandens, kur įlašinta truputis amoniakinio vandens. Filtro popierius vandenyje paliekamas ~3 val. Paskui jis nuplaunamas distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamas.

2) Į mėgintuvėlį įlašinkite 5 lašus 0,5 % krakmolo kleisterio, tokį pat tūrį seilių ir tirpalą gerai išmaišykite. Praėjus 1–2 min. lašą gauto tirpalo pipete užlašinkite ant švarios stiklo plokštelės. Įlašinkite 1 lašą jodo, ištirpinto kalio jodide. Stebėkite, ar tirpalas mėlynuoja. Jei nemėlynuoja, vadinasi, krakmolas suvirškintas, nes vandeniniame tirpale vyksta kitimai (žr. 186 psl.).

3) Į krakmolo hidrolizės produktus mėgintuvėlyje įlašinkite 5 lašus 2 mol/l NaOH ir lašą 0,1 mol/l $CuSO_4$ tirpalo. Tirpalą išmaišykite. Vyksta reakcija:



$$CuSO_4(aq) + 2NaOH(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(k) + Na_2SO_4(aq)$$

Gautą mišinį pakaitinkite, kol užvirs. Stebėkite, kaip kinta nuosėdų spalva: nuo mėlynos iki gelsvos (CuOH) ir raudonos (Cu_2O). **Parašykite vykstančių reakcijų lygtis.**



„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Parašykite diacetato ir dinitroceliuliozės molekulines formules.

2. Apskaičiuokite triacetato masę, kurią galima gauti iš 1,62 t medienos atliekų, jei proceso išeiga 75 %, o medienoje yra 50 % celiuliozės.

3. Kiek tonų medienos pjuvenų sunaudojama norint pagaminti 1 m^3 96 % etanolio (tankis 0,8 g/ml), jei proceso išeiga 70 %, o medienoje yra 50 % celiuliozės?

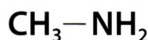
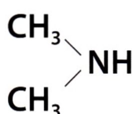
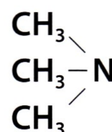
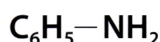
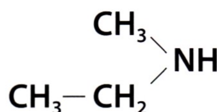
4. Apskaičiuokite etanolio masę, kurią galima gauti iš 200 kg medienos pjuvenų, turinčių 50 % celiuliozės. Kiekvienos reakcijų stadijos išeiga 60 %.

5. Apskaičiuokite kukurūzų masę, kurią reikia perdirbti norint pagaminti 115 kg 96 % etanolio. Alkoholio išeiga 80 %, o krakmolo kukurūzuose yra 70 %.

AMINAI

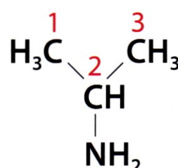
Amoniako dariniai, kurių molekulėse vienas ar keli vandenilio atomai pakeisti angliavandenilių pakaitais, vadinami amìnais.

Aminai skirstomi į ***pirminiùs*** RNH_2, ***antriniùs*** R_2NH ir ***tretiniùs*** R_3N (*R* gali būti vienodi arba skirtingi), pavyzdžiui:

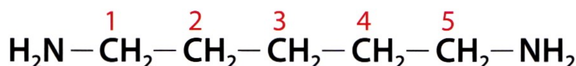
pirminis aminas	**antrinis aminas**	**tretinis aminas**
		
metilaminas	dimetilaminas	trimetilaminas
		
anilinas	etilmetilaminas	

Grupė –NH_2 vadinama aminogrupė. Vadovėlyje nagrinėsime tik pirminius aminus. Aminų molekulėse gali būti viena arba daugiau aminogrupių. Pakaitas *R* aminų molekulėse gali būti sočiųjų, nesočiųjų, ciklinių ir aromatinių angliavandenilių.

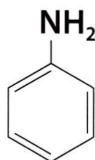
Nomenklatūra. Pagal IUPAC nomenklatūrą aminų pavadinimas sudaromas prie angliavandenilio, turinčio prijungtą aminogrupę, pavadinimo šaknies pridėjus baigmenį *-**aminas***. Pateikti tik **pirminių aminų IUPAC nomenklatūros pavadinimų** pavyzdžiai (antrinių ir tretinių aminų pavadinimai pagal IUPAC nomenklatūrą yra sudėtingi):

pavadinimas	**sutrumpinta struktūrinė formulė**
2-propanaminas	

1,5-pentandiaminas



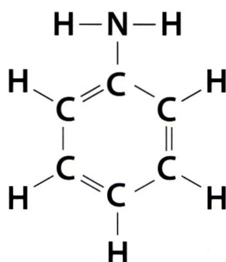
anilinas (arba benzenaminas, arba fenilaminas)

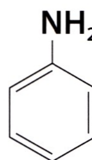


Benzenaminui dažnai taikomas ir trivialusis pavadinimas ***anilìnas***. Jo sandara gali būti išreikšta tokiomis formulėmis:

molekulinė formulė | **nesutrumpinta struktūrinė formulė** | **sutrumpinta struktūrinė formulė**



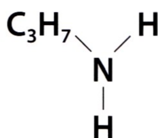




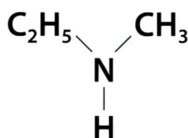
Aminai dažnai vadinami paprastesniais pavadinimais. Kad galima būtų atskirti pirminius aminus nuo antrinių ir tretinių aminų, dažnai taikomas toks pavadinimų sudarymo principas: pavadinimo pagrindą sudaro žodis „aminas", o prie jo pridedamas pakaito pavadinimas, pavyzdžiui: pirminis aminas – metilaminas CH_3NH_2; antrinis aminas – etilmetilaminas $C_2H_5(CH_3)NH$; tretinis aminas – etilmetilpropilaminas $C_2H_5CH_3C_3H_7N$.

Izomerija. Aminams būdinga C atomų grandinės, funkcinės grupės ir pakaitų padėties izomerija. Be to, pirminiai, antriniai ir tretiniai aminai taip pat tarpusavyje yra izomerai, pavyzdžiui:

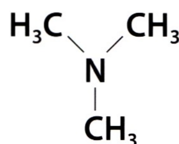
pirminis aminas | **antrinis aminas** | **tretinis aminas**



propilaminas



etilmetilaminas



trimetilaminas

Paplitimas gamtoje. Junginių, kuriuose yra aminogrupė, dažnai randama gyvūnų ir augalų organizmuose. Tai aminorūgštys, baltymai ir įvairūs hormonai (pavyzdžiui, adrenalinas).

Mažos molinės masės aminų randama gyvūnų gyvybinės veiklos atmatose ir irimo produktuose. Nemalonų yrančios organinės medžiagos kvapą dažniausiai lemia aminų kvapas, pavyzdžiui, yrančios silkės kvapą lemia trimetilamino kvapas.

Fizikinės savybės. Pirmieji aminų homologinės eilės nariai (metilaminas, etilaminas, dimetilaminas ir trimetilaminas) yra dujos, kiti – skysčiai ir kietosios medžiagos. Mažos molinės masės junginiai turi aštrų specifinį kvapą. Pirminiai ir antriniai aminai sudaro silpnus vandenilinius ryšius. Dėl to jų virimo temperatūra yra didesnė nei panašios molinės masės angliavandenilių.

Cheminė formulė	Sutrumpinta struktūrinė formulė	Pavadinimas	$t_{vir.}$, °C
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	Propanas	–42,1
$C_2H_5NH_2$	$CH_3-CH_2-NH_2$	Etilaminas	16,6
C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Butanas	–0,5
$C_3H_7NH_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$	Propilaminas	47,8

Pirminiai ir antriniai aminai tarpusavyje sudaro tarpmolekulinius vandenilinius ryšius, o tretiniai jų nesudaro. Visi aminai sudaro vandenilinius ryšius su vandens molekulėmis. Todėl pirminiai ir antriniai aminai gerai tirpsta vandenyje, o tretiniai aminai tirpsta silpnai. Didėjant aminų angliavandenilio pakaito santykinei molekulinei masei jų tirpumas vandenyje mažėja.

Anilinas – bespalvis aliejaus pavidalo skystis, ne itin tirpus vandenyje, užšąla –6 °C, o verda 174 °C temperatūroje. Jis gerai tirpsta etanolyje, eteryje ir benzene. Ore greitai oksiduojasi, todėl greitai tamsėja.

Cheminės aminų savybės. Amino molekulės sandara panaši į amoniako molekulės sandarą, todėl šių medžiagų savybės labai panašios. Jų molekulėse trys azoto atomo hibridinės elektronų sp^3 orbitalės sudaro ryšius su vandenilio ir anglies atomais, o ketvirta hibridinė orbitalė turi nepadalytą elektronų porą, kuri panaudojama reakcijose. Pavyzdžiui:

su vandeniu: $H_3N: + HOH \rightleftharpoons [NH_4]^+ + OH^-$

amonio jonas

$H_3C-H_2N: + HOH \longrightarrow [H_3C-NH_3]^+ + OH^-$

metilamonio jonas

su rūgštimi: $H_3N: + H^+ + Cl^- \longrightarrow [NH_4]^+Cl^-$

amonio chloridas

$H_3C-H_2N: + H^+ + Cl^- \longrightarrow [H_3C-NH_3]^+Cl^-$

metilamonio chloridas

Nepadalyta N atomo elektronų pora dalyvauja susidarant donoriniam akceptoriniam (koordinaciniam) ryšiui, būdingam kompleksiniams junginiams (juos plačiau aptarsime 12 klasėje), pavyzdžiui, amonio jono susidarymas:

$$H^+ + :NH_3 \longrightarrow [H:NH_3]^+$$

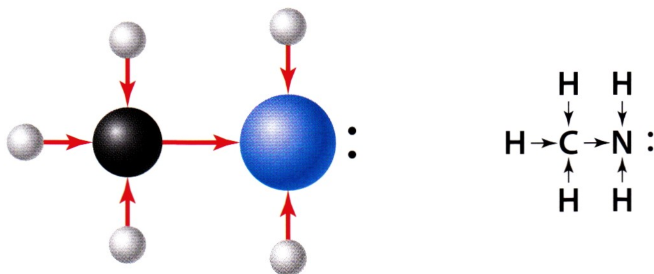
Todėl kompleksinių junginių formulės rašomos **laužtiniuose skliausteliuose**, šie užrašant neorganinių amonio junginių formules dažnai keičiami į paprastus skliaustelius. Pavyzdžiui:

tikslus užrašymas	dažniausiai užrašoma
$[NH_4]Cl$	$(NH_4)Cl$ arba NH_4Cl
$[NH_4]_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$

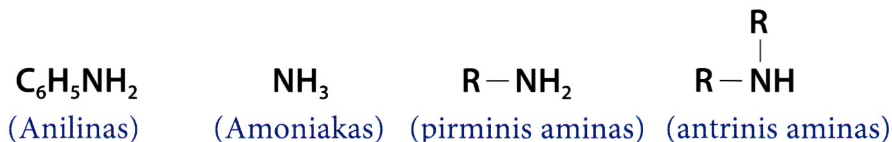
Amoniakui ir aminams būdingos bazinės savybės. Jų vandeniniuose tirpaluose lakmusas pasidaro mėlynos, o fenolftaleinas avietinės spalvos. ***Aminų bazinės savybės stipresnės nei amoniako*** dėl pakaito poveikio elektronų poslinkiui. Amoniako molekulėje azoto atomo link yra pasislinkusios trys N–H ryšius sudarančios bendrosios elektronų poros:

H
↓
H→N :
↑
H

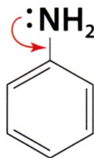
O metilamino (CH_3–NH_2) molekulėje pasislinkusi dar ir C–N ryšio bendroji elektronų pora:



Metilamino molekulėje azoto atomas įgyja dar didesnį dalinį neigiamąjį krūvį nei azoto atomas amoniake. Todėl azoto atomai metilamine labiau traukia protonus, t. y. H^+, o tai reiškia, kad metilamino bazinės savybės yra stipresnės negu amoniako. Pagal bazinių savybių stiprumą aminų ir amoniako eilė tokia:



Vienas svarbiausių aminų – anilinas (kitaip benzenaminas, fenilaminas). Anilinas turi benzeno ciklą, tokie aminai vadinami ***aromãtiniais amìnais***. Anilino molekulėje N atomo nepadalyta elektronų pora patraukiama link benzeno ciklo, todėl N atomas įgyja mažesnį dalinį neigiamąjį krūvį, t. y. silpniau traukia protoną:



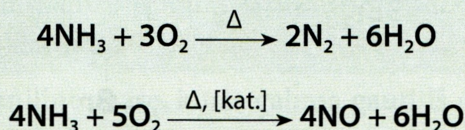
Dėl benzeno ciklo poveikio anilino bazinės savybės silpnesnės už amoniako ir aminų. Anilino vandeniniame tirpale lakmusas spalvos nekeičia.

Degimas. Aminai lengvai oksiduojasi (dega) oro deguonimi*:



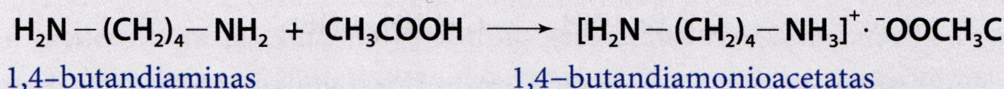
$$4C_2H_5NH_2 + 15O_2 \xrightarrow{\Delta} 8CO_2 + 14H_2O + 2N_2$$

** Prisiminkite 10 klasėje nagrinėtą temą „Amoniakas": esant skirtingoms reakcijų sąlygoms amoniakas skirtingai oksiduojasi grynu deguonimi:*



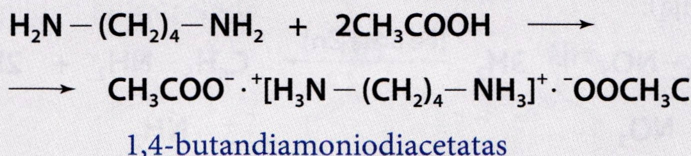
Bazinės aminų savybės. Aminuose N atomas, kaip ir amoniako molekulėje, turi nepadalytą elektronų porą. Todėl aminai su H^+ (protonu) sudaro donorinį akceptorinį (koordinacinį) ryšį.

Pavyzdžiui, reaguoja su rūgštimis ir sudaro alkilamonio druskas:



1,4–butandiaminas 1,4–butandiamonioacetatas

Esant rūgšties pertekliui:



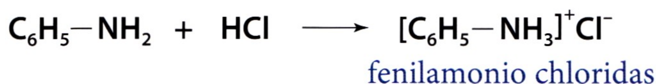
1,4-butandiamoniodiacetatas

Alkilamonio, kaip ir amonio, druskos reaguoja su stipresnėmis bazėmis ir gaunamas aminas:



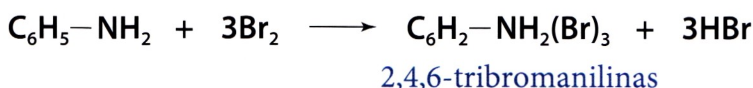
Aromatinių aminų cheminių savybių ypatumai

Anilinas, kaip ir kiti aminai, reaguoja su mineralinėmis rūgštimis:

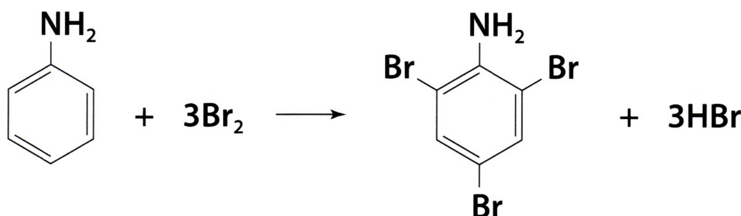


fenilamonio chloridas

Benzeno ciklas anilino molekulėje pritraukia nepadalytą N atomo elektronų porą, todėl anilinas lengviau nei benzenas dalyvauja pakaitų reakcijoje, pavyzdžiui, su bromo vandeniu (pateikti du reakcijos užrašymo būdai: bendrosiomis ir sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis):



2,4,6-tribromanilinas



Iškrinta baltos spalvos 2,4,6-tribromanilino nuosėdų.

Anilinas reaguoja su chlorkalkėmis: tirpalas nusidažo violetine spalva (tai kokybinė anilino reakcija).

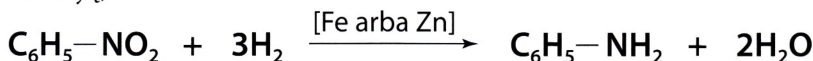
Aminų gavimas. Aminai gaunami kaitinant halogenalkanus su amoniaku:



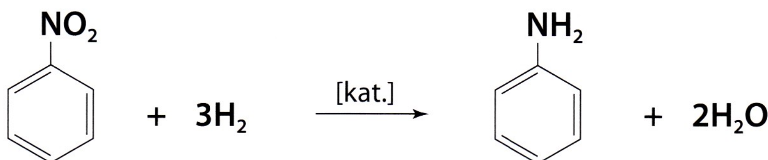
$$C_2H_5Br + NH_3 \longrightarrow C_2H_5NH_2 + HBr$$

Esant amoniako pertekliui susidaro antriniai ir tretiniai aminai.

Pramonėje anilinas gaunamas iš nitrobenzeno vykdant hidrinimo reakciją (Zinino reakciją):



$$C_6H_5{-}NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{[Fe\ arba\ Zn]} C_6H_5{-}NH_2 + 2H_2O$$



Naudojimas. Aminai naudojami dažikliams gaminti. Oksiduojant aniliną susidaro skirtingų spalvų junginiai. Iš anilino gaminami vaistai, sprogstamosios medžiagos.

„Organinė chemija" ir „Chem 3D"



Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Parašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:

klintys ⟶ kalcio karbidas ⟶ etinas ⟶ benzenas ⟶ nitrobenzenas ⟶ anilinas ⟶ fenilamonio nitratas.

2. Kokį oro tūrį (n. s.) reikia sunaudoti norint sudeginti 14,6 g dietilamino?

3. Nustatykite antrinio amino molekulinę formulę, jei anglies, vandenilio ir azoto masės dalys jame yra atitinkamai 61,0 %, 15,3 % ir 23,7 %. Parašykite jo ir izomerinių aminų sutrumpintas struktūrines formules ir pavadinimus pagal IUPAC nomenklatūrą.

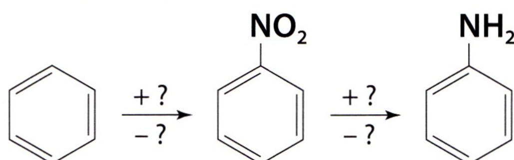
4. Apskaičiuokite anilino masę, kurią galima gauti iš 492 g nitrobenzeno, jei reakcijos išeiga 94 %.

5. Koks azoto tūris (n. s.) susidaro degant 20 l metilamino, turinčio 2 % priemaišų?

6. Redukuojant 24,6 g nitrobenzeno, gauta 17 g anilino. Apskaičiuokite anilino išeigą.

7. Sudeginus 9 g organinio junginio, susidarė 17,6 g anglies(IV) oksido, 12,6 g vandens ir azotas. Junginio santykinis garų tankis vandenilio atžvilgiu yra 22,5. Nustatykite organinio junginio molekulinę formulę ir parašykite sutrumpintas struktūrines formules izomerų, atitinkančių molekulinę formulę.

8. Baikite pildyti kitimų eilutę.



15

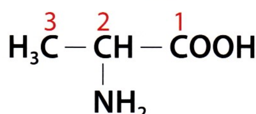
AMINORŪGŠTYS

Aminorū́gštys – organiniai junginiai, kurių molekulėse yra aminogrupės –NH_2 ir karboksigrupės –COOH. Jose gali būti kelios aminogrupės ar karboksigrupės, taip pat kitos funkcinės grupės.

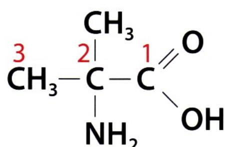
Nomenklatūra. Pagal IUPAC nomenklatūrą aminorūgštyse svarbesnė yra karboksigrupė, todėl nuo jos pradedama numeruoti C atomų grandinė. Pavyzdžiui:



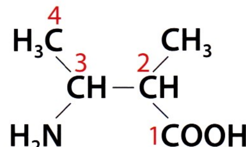
2-aminoetano rūgštis (glicinas)



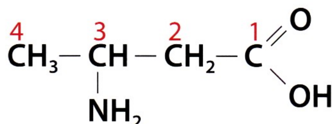
2-aminopropano rūgštis (alaninas)



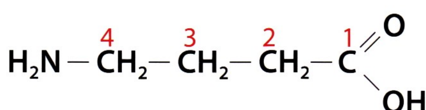
2-amino-2-metilpropano rūgštis



3-amino-2-metilbutano rūgštis

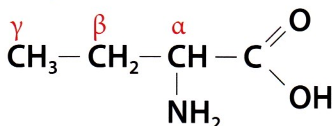


3-aminobutano rūgštis



4-aminobutano rūgštis

Biologijoje ir chemijoje dažnai vartojami aminorūgščių pavadinimai, kuriuose aminogrupės padėtis karboksigrupės atžvilgiu nurodoma ne skaičiais, o graikų abėcėlės raidėmis (α, β, γ ir t. t.) pradedant nuo to C atomo, kuris yra greta funkcinės karboksigrupės. Pavyzdžiui:



α-aminosviesto rūgštis (2-aminobutano rūgštis)

Baltymas (peptidas) yra sudarytas iš α-aminorūgščių liekanų, o β-aminorūgščių liekanos įeina į augimo stimuliatorių sudėtį (žr. 8 psl.).

Aminorūgštys dažnai vadinamos ir trivialiaisiais pavadinimais. Biologijoje ir chemijoje tokios aminorūgštys užrašomos trijų raidžių santrumpa (11 lentelė).

11 lentelė. α-aminorūgščių, kurių bendroji formulė $R-CH(NH_2)-COOH$, pavyzdžiai

Amino rūgšties trivialusis pavadinimas	Santrumpa	Pakaitas R-
Glicinas	Gly	$-H$
Alaninas	Ala	$-CH_3$
Asparto rūgštis	Asp	$-CH_2COOH$
Cisteinas	Cys	$-CH_2SH$
Lizinas	Lys	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
Tirozinas	Tyr	$-CH_2-C_6H_4-OH$
Glutamo rūgštis	Glu	$-CH_2-CH_2COOH$

Izomerija. Aminorūgštims būdinga C atomų grandinės izomerija ir aminogrupių bei karboksigrupių tarpusavio išsidėstymo izomerija. 12 lentelėje pateikiami aminobutano rūgšties izomerai ir jų pavadinimai.

12 lentelė. Aminobutano rūgšties izomerai

1	$CH_3-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	2-aminobutano rūgštis (α-aminosviesto)
2	$CH_3-CH(NH_2)-CH_2-COOH$	3-aminobutano rūgštis (β-aminosviesto)
3	$CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$	4-aminobutano rūgštis (γ-aminosviesto)

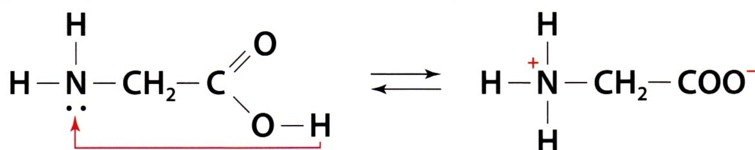
4	$CH_3-C(CH_3)(NH_2)-COOH$	2-amino-2-metilpropano rūgštis
5	$CH_2(NH_2)-CH(CH_3)-COOH$	3-amino-2-metilpropano rūgštis

Paplitimas gamtoje. Iš α-aminorūgščių sudaryti baltymai – svarbi maisto medžiaga. Baltymuose yra iki 20 α-aminorūgščių.

Įdomu. *Visoms Žemės gyvybės formoms reikia tų pačių 20 aminorūgščių. Biochemikai sugebėjo susintetinti 10 iš jų. Eksperimentų metu buvo sudarytos sąlygos, panašios į buvusias iki atsirandant gyvybei. Reikiama energija į uždarą sistemą buvo perduodama žaibo, jonizuojančios spinduliuotės ar hidroterminių išsiveržimų pavidalo. Aminorūgščių taip pat randama meteorituose, susidariusiuose tada, kai dar nebuvo Žemės.* McMaster *universiteto (Kanada) mokslininkai Paulas Haigsas ir Ralfas Pudricas nurodė, kad visų šių eksperimentų metu buvo gauta 10 tų pačių aminorūgščių, ir nustatė, kad šioms rūgštims susidaryti reikia mažiausiai energijos. O tai verčia manyti, kad jei egzistuotų nežemiškos gyvybės formų, bent dalis jų pagrindo būtų 10 tų pačių aminorūgščių. Mokslininkai pademonstravo ir tai, kaip Žemės gyvybei tobulėjant galėjo atsirasti ir 10 kitų aminorūgščių.*

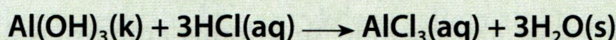
Fizikinės savybės. Aminorūgštys – bespalvės kristalinės medžiagos, gerai tirpstančios vandenyje. Dauguma jų yra saldžios.

Cheminės savybės. Aminorūgštyse yra bazines savybes lemianti aminogrupė ir rūgštines savybes lemianti karboksigrupė, taigi ***aminorū́gštys – amfotèriniai junginiaĩ****. Dažnai aminorūgščių molekulėse yra vienodas skaičius aminogrupių ir karboksigrupių, jos neutralizuoja viena kitą ir susidaro ***vidìnės drùskos***:

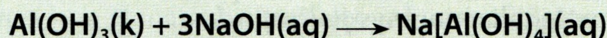


Vidinė druska turi du priešingus krūvius ir todėl vadinama ***dipòliniu jonù***. Druskos tirpalas yra neutralus. Šia savybe aminorūgštys skiriasi nuo neorganinių amfoterinių junginių.

* ***Amfoteriškùmas*** – tai medžiagos gebėjimas reaguoti su šarmais ir rūgštimis. Amfoterinės medžiagos yra vanduo ir hidroksidai: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$ ir $Pb(OH)_2$. Reakcijų pavyzdžiai:



$$Al(OH)_3(k) + 3HCl(aq) \longrightarrow AlCl_3(aq) + 3H_2O(s)$$

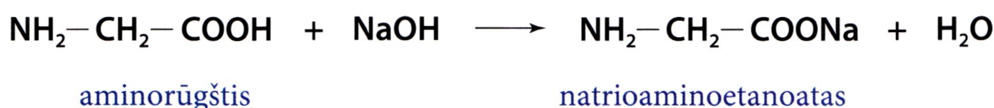


$$Al(OH)_3(k) + 3NaOH(aq) \longrightarrow Na[Al(OH)_4](aq)$$

Aminorūgščių reakcijos su bazėmis ir rūgštimis

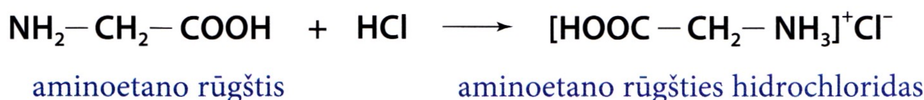
Kaip ir neorganinės amfoterinės medžiagos, aminorūgštys reaguoja su bazėmis ir rūgštimis. Reakcijų, užrašytų sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis, lygtys:

1) su bazėmis:



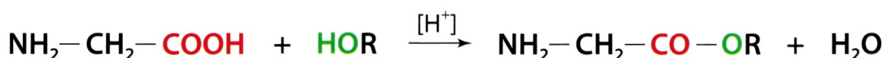
$$NH_2-CH_2-COOH + NaOH \longrightarrow NH_2-CH_2-COONa + H_2O$$

2) su rūgštimis:



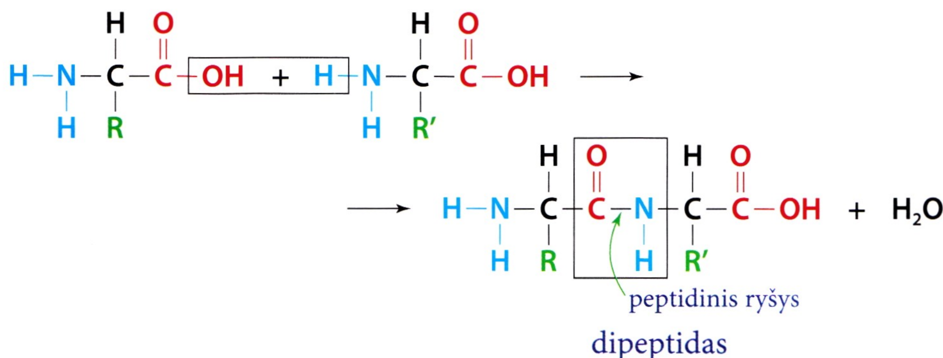
$$NH_2-CH_2-COOH + HCl \longrightarrow [HOOC-CH_2-NH_3]^+Cl^-$$

Aminorūgštys reaguoja su alkoholiais ir susidaro esteriai:



$$NH_2-CH_2-COOH + HOR \xrightarrow{[H^+]} NH_2-CH_2-CO-OR + H_2O$$

Aminorūgštys reaguoja tarpusavyje – susidaręs junginys vadinamas ***peptidù***. Reakcija užrašyta nesutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis:



Dipeptido formulėje apibraukta atomų grupė **–C(O)–NH–** vadinama ***peptìdine***, arba ***amìdine, grupè***, o joje esantis **C–N** ryšys (parodyta rodykle) – ***peptìdiniu ryšiù***. ***Dipeptìdas*** yra susidaręs iš dviejų aminorūgščių liekanų, ***tripeptìdas*** – iš trijų ir t. t.

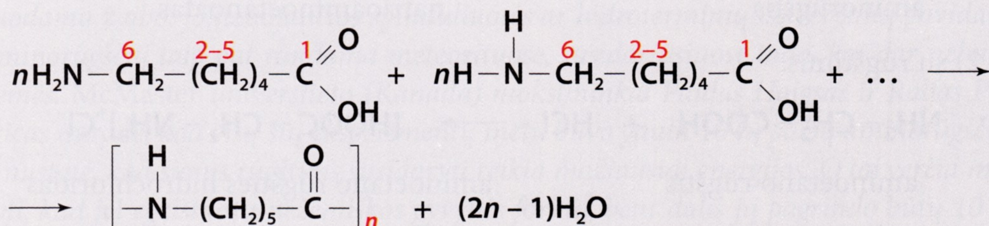
Susidariusi molekulė gali reaguoti su kitomis aminorūgštimis toliau, todėl susidaro stambiamolekulis junginys ***polipeptìdas***.

Gavimas. Aminorūgštis galima gauti hidrolizuojant baltymus (žr. 209 psl.) arba iš halogenintų karboksirūgščių:

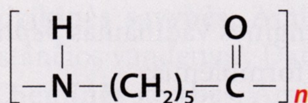


Naudojimas. Aminorūgščių dariniai ypač svarbūs gyvajame pasaulyje, jų mišiniai vartojami sergant virškinimo sistemos ir kitomis ligomis.

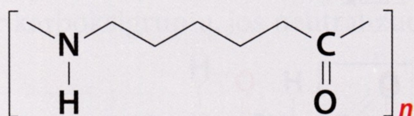
Pramonėje jie naudojami poliamidinio pluošto ***kapròno***, kuris užsienyje vadinamas ***nailonù* 6**, sintezei. Vykdoma ε-aminokaprono (6-aminoheksano) rūgšties $NH_2(CH_2)_5COOH$ polikondensacija:



Šios reakcijos produktas yra stambiamolekulis junginys. Polimeras užrašomas taip:



arba





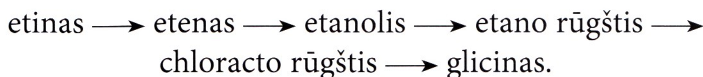
„Organinė chemija“ ir „Chem 3D“

Chemija 2000

Atsakykite į klausimus ir išspręskite uždavinius

1. Kuriai junginių klasei priskirtumėte junginį, kurio molekulinė formulė $C_2H_5NO_2$? Parašykite jo nesutrumpintą struktūrinę formulę.

2. Parašykite lygtis reakcijų, kurias vykdant galima atlikti šiuos kitimus:



etinas ⟶ etenas ⟶ etanolis ⟶ etano rūgštis ⟶ chloracto rūgštis ⟶ glicinas.

3. Parašykite asparto rūgšties (žr. 11 lentelę) reakcijas su kalio šarmu ir azoto rūgštimi, organinius junginius rašykite sutrumpintomis struktūrinėmis formulėmis.

4. Parašykite izomerinių aminorūgščių, kurių bendroji formulė $C_3H_7O_2N$, sutrumpintas struktūrines formules ir jas pavadinkite pagal IUPAC nomenklatūrą.

5. Nustatykite aminorūgšties molekulinę formulę, jei anglies, vandenilio, deguonies ir azoto masės dalys joje yra atitinkamai 32 %, 6,66 %, 42,67 % ir 18,67 %. Parašykite jos sutrumpintą struktūrinę formulę ir pavadinimą pagal IUPAC nomenklatūrą.

6. Kokį tūrį 20 % natrio šarmo tirpalo (tankis 1,22 g/ml) reikia sunaudoti norint neutralizuoti 15 g aminoetano rūgšties?

7. Reaguojant 44,5 g α-aminopropano rūgšties su natrio šarmu, susidarė 50 g druskos. Apskaičiuokite druskos išeigą.

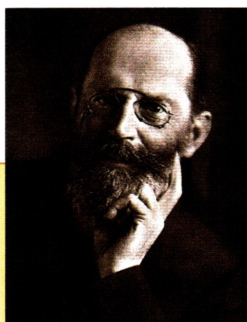
8. Kaitinant 4,12 g α-aminorūgšties susidarė skystas aminas ir 896 ml dujų, kurios praleistos pro kalkių vandenį jį sudrumsčia. Nustatykite šios rūgšties cheminę formulę, jei žinoma, kad ji yra sočioji rūgštis ir turi aminogrupę prie antrojo C atomo. Pavadinkite šią aminorūgštį pagal IUPAC nomenklatūrą.

PEPTIDAI. BALTYMAI

Peptìdai – tai organiniai junginiai, sudaryti iš α-aminorūgščių likučių, susijungusių peptidiniais ryšiais. Gamtiniai polipeptidai, kurių santykinė molekulinė masė didesnė nei 6 000, vadinami baltymaĩs.

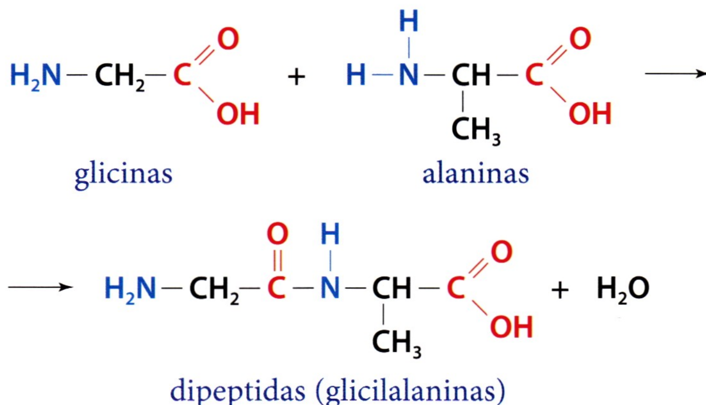
Baltymai dažniausiai sudaryti iš anglies, vandenilio, deguonies ir azoto. Tačiau juose randama ir sieros, fosforo, geležies ar kitų elementų. Baltymų santykinė molekulinė masė labai didelė. Didžiausias iš žinomų baltymų yra raumenų sarkomero komponentas, kurio santykinė molekulinė masė $\sim 3 \cdot 10^6$. Hidrolizuojant baltymus gaunama 20 įvairių aminorūgščių. Jei baltymas būtų sudarytas iš 20 skirtingų aminorūgščių likučių, galėtų būti daugiau nei $2{,}4 \cdot 10^{18}$ įvairių aminorūgščių susijungimo derinių. 20 a. pradžioje vokiečių mokslininkui **E. Fišeriui** pavyko ištirti ***insulìno**** aminorūgščių seką. Jis nustatė, kad insulino molekulė sudaryta iš dviejų polipeptidinių grandinių, vienoje jų yra 21, o kitoje – 30 aminorūgščių.

* ***Insulìnas*** – baltymas, kasos hormonas, kurio santykinė molekulinė masė ~5 806.



E. Fišeris (1852–1919) atliko svarbiausius dažiklių, aminorūgščių, peptidų ir sacharidų tyrimus, pastaruosius susintetino ir nustatė jų struktūrą. 1902 m. už sacharidų tyrimus ir gliukozės sintezę jis gavo Nobelio premiją.

Supaprastinta peptidų sintezė reiškiama tokia lygtimi:



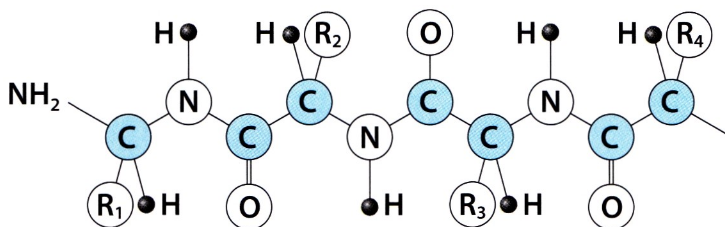
Toliau vykstant reakcijai susidaro polipeptidai.

Įdomu. *1958 m. anglų biochemikas F. Sendžeris gavo Nobelio premiją, nes sugebėjo iššifruoti aminorūgščių seką insuline. 1980 m. jis kartu su V. Gilbertu antrąkart gavo Nobelio premiją, nes sukūrė metodą, padedantį iššifruoti pirminę baltymų struktūrą.*

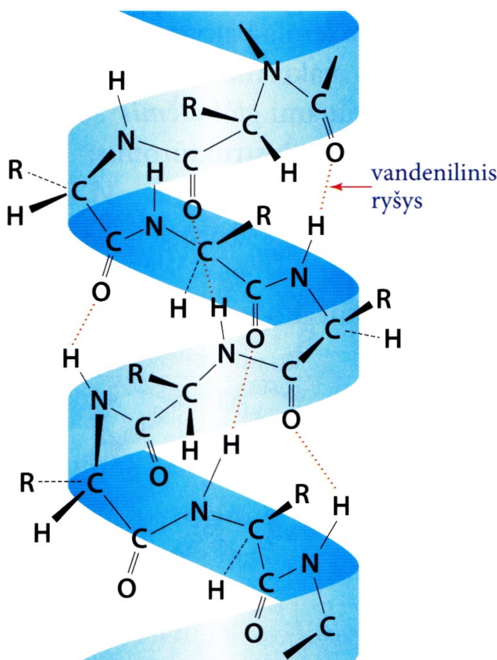
Baltymų molekulėse aminorūgščių likučiai yra susijungę tikslia seka. Linijinės polipeptido grandinės aminorūgščių grandžių eilė vadinama baltymo molekulės ***pirminė struktūra*** (pateiktas fragmentas):

Gly-Glu-Ala-Tyr-Cys-Lys-Cys

arba

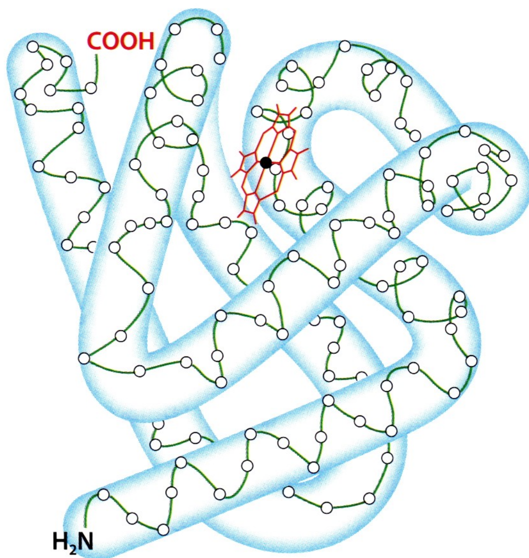


Baltymo molekulės erdvinei struktūrai, primenančiai spiralę, padeda susidaryti daug vandenilinių ryšių tarp –CO– ir –NH– grupių. Tokia struktūra vadinama ***antrinė***:



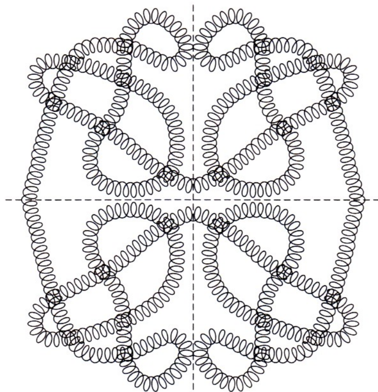
Dėl vandenilinių ryšių baltymų molekulės gali sudaryti druskas.

Susisukusi į spiralę, polipeptidinė grandinė įgyja ***tretìnę*** baltymo struktūrą. Ją sutvirtina įvairių polipeptidinės grandinės funkcinių grupių sąveika. Pavyzdžiui, tarp sieros atomų atsiranda sieros disulfidiniai tilteliai (–S–S–), tarp karboksigrupės ir hidroksigrupės – esterio tiltelis, o tarp karboksigrupės ir amonio grupės – druskos tilteliai. Struktūrą sutvirtina ir atsiradę vandeniliniai ryšiai:



Tretinė baltymo struktūra lemia baltymo specifinį biologinį aktyvumą.

Kai kurios polipeptidinės makromolekulės gali jungtis tarpusavyje ir sudaryti didelius agregatus, kurie vadinami ***glòbulėmis****. Tokie dariniai iš kelių baltymų molekulių vadinami ***ketvirtìnėmis*** struktūromis:



* ***Glòbulė*** – susispaudusi į kamuoliuką makromolekulė.

Pavyzdžiui, hemoglobinas susideda iš keturių makromolekulių (globulių). Tik toks visas kompleksas kraujyje gali prisijungti ir pernešti deguonį organizme geriau negu atskiros globulės.

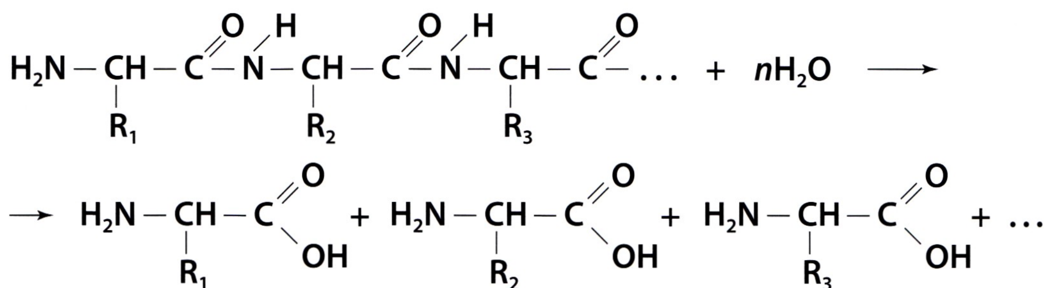
Baltymai turi daugybei organinių junginių rūšių būdingų savybių, jų deriniai leidžia atsirasti ir visiškai naujoms savybėms.

Savybės. Baltymų yra ir tirpių, ir netirpių vandenyje. Jie sudaro kolòidinius* tirpalus. Baltymai, veikiami daugeliu cheminių reagentų, iškrinta nuosėdomis. Reagentams ar temperatūrai veikiant pasikeičia baltymo antrinė, tretinė ir ketvirtinė struktūros – baltymai denatūruoja**. Sunkiųjų metalų (Fe, Pb, Hg) druskos baltymus denatūruoja, o lengvųjų metalų (Na, Mg) druskos baltymų nedenatūruoja. Denatūruoto baltymo pavyzdžiai: virtas kiaušinis, surūgęs pienas.

* ***Kolòidas*** – tai heterogeninė sistema, kurios dispersinės fazės matmenys 10^{-9}–10^{-7} m.
** ***Denatūrãvimas*** – tai natūralios aktyvios struktūros suardymas.

Baltymams reaguojant su natrio hidroksido ir vario(II) sulfato tirpalu, spalva tampa raudonai violetinė. Veikiami koncentruota azoto rūgštimi baltymai tampa geltoni, nes juose yra aromatinių junginių.

Kaitinami su šarmais ar rūgštimis baltymai hidrolizuojasi:



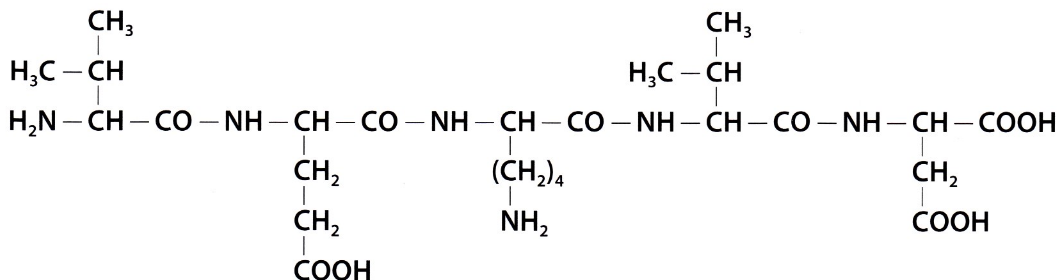
Šis požymis rodo, kad junginiuose yra peptidinių grupių.



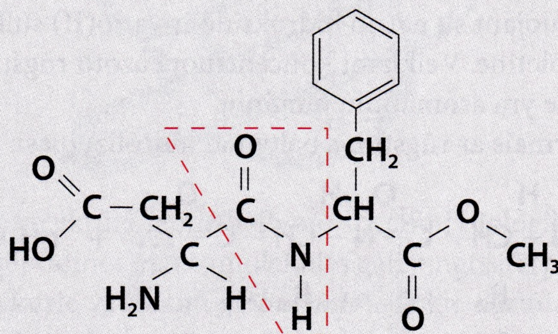
„Organinė chemija" ir „Chem 3D"

Atsakykite į klausimus ir atlikite užduotis

1. Kiek skirtingų aminorūgščių molekulių susidarys visiškai hidrolizavus šį peptidą?



2. Kepiniams ir genetinių pakitimų turintiems žmonėms netinkamas, bet gėrimams gaminti plačiai naudojamas dirbtinis saldiklis aspartamas yra 100 kartų saldesnis už cukrų. Kokios funkcinės grupės yra aspartamo molekulėje?



Parašykite šio junginio molekulinę formulę. Kokiems junginiams būdinga grupė, pažymėta punktyru? Kiek junginių gaunama vykdant visišką aspartamo molekulės hidrolizę?

UŽDAVINIŲ ATSAKYMAI

Alkanai

7. C_5H_{12}; **8.** 1,52 sunkesnis; 1,96 g; **9.** 10 m^3; 7,48 m^3; **10.** C_3H_6; **11.** C_6H_{14}.

Cikloalkanai

4. 285,7 l; **5.** 343,4 g; **6.** C_4H_8.

Alkenai

6. 96,75 %; **7.** 149,6 l; **8.** C_4H_8; **9.** C_3H_6; **10.** 56 % C_2H_4 ir 44 % C_2H_6.

Alkadienai

3. 105 000; **4.** 115,6 t; **5.** 1,953 kg; **6.** C_5H_8; **7.** 89,3 %; **8.** 419 l.

Alkinai

7. C_4H_6; **8.** 41,4 l; **9.** C_2H_2; **10.** 89,25 l; **11.** C_3H_4.

Aromatiniai angliavandeniliai

5. C_6H_6; **6.** 56,4 %; **7.** 116,4 g; **8.** 112 l; **9.** 78,5 g; **10.** 145 ml; **11.** 252 l.

Dujos ir nafta

2. 896 l ir 1,76 kg; **3.** 15,75 kg ir 8,02 m^3.

Vienhidroksiliai alkoholiai

6. C_2H_6O arba C_2H_5OH; **7.** 15,07 g; **8.** 71,4 %; **9.** C_4H_9OH; 2,55; **10.** C_2H_5OH; **11.** 67,51 %.

Polihidroksiliai alkoholiai

2. 14,6 l; **3.** 233,17 kg; **4.** 16,3 ml; **5.** $C_2H_4(OH)_2$.

Fenoliai

2. 30 g; **3.** 6,6 g; **4.** 9,4 %; **5.** 222,2 ml.

Aldehidai

6. C_2H_4O arba CH_3CHO; **7.** 331,52 l; **8.** 55,1 g; **9.** 355,48 m^3; **10.** C_3H_7CHO.

Karboksirūgštys

5. $C_2H_4O_2$; **6.** 14,12 ml; **7.** 97,26 %; **8.** 7,47 l; **9.** C_2H_5COOH.

Esteriai

4. $C_4H_8O_2$; **5.** CH_3COOCH_3 arba $HCOOC_2H_5$; **6.** 37,5 g.

Riebalai

5. 80,6 g; **6.** $C_{15}H_{31}COOH$; **7.** Trietilgliceridas.

Angliavandeniai

2. 1 080 kg; **3.** 3,86 t; **4.** 22,5 kg; **5.** 347,14 kg.

Aminai

2. 144 l; **3.** C_3H_9N; **4.** 349,7 g; **5.** 9,8 l; **6.** 91 %; **7.** C_2H_7N.

Aminorūgštys

5. $C_2H_5O_2N$; **6.** 33 ml; **7.** 90 %; **8.** 2-aminobutano rūgštis.

ORGANINIŲ MEDŽIAGŲ KOKYBINĖS REAKCIJOS

Organinis junginys	Reakcijos pavyzdys	Reakcijos apibūdinimas
Alkanai C_nH_{2n+2}	$C_nH_{2n+2} + Br_2(aq) \not\rightarrow$	Neblukina bromo vandens.
Alkenai C_nH_{2n}	$CH_3-CH=CH-CH_3 + Br_2(aq) \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_3-\underset{Br}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{Br}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3(s)$ $CH_2=CH_2 + [O] + H_2O \longrightarrow \underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}$	Blukina bromo vandenį. Violetinis kalio permanganato tirpalas pasidaro rudas, nes įvykus reakcijai susidaro MnO_2.
Alkinai C_nH_{2n-2}	$CH_3-C\equiv C-CH_3 + Br_2(aq) \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_3-\underset{Br}{\underset{\vert}{C}}=\underset{Br}{\underset{\vert}{C}}-CH_3(s)$ $CH_3-\underset{Br}{\underset{\vert}{C}}=\underset{Br}{\underset{\vert}{C}}-CH_3 + Br_2(aq) \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_3-CBr_2-CBr_2-CH_3(s)$	Blukina bromo vandenį ir kalio permanganato tirpalą.
Aromatiniai angliavandeniliai	$C_6H_6 + Br_2(aq) \not\rightarrow$ $C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr(d)$	Neblukina bromo vandens. Išsiskyrusios dujos HBr reaguoja su $AgNO_3$: $AgNO_3 + HBr \longrightarrow AgBr(k) + KNO_3$, iškrinta šviesiai gelsvų nuosėdų.
Vienhidroksiliai alkoholiai	$C_2H_5OH + CuO \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H + H_2O + Cu$	Į mėgintuvėlį su etanoliu įdėjus įkaitintą vario vielą su CuO apnaša, atsiranda aštrus acto rūgšties aldehido kvapas ir nuo vario vielos dingsta juodos apnašos.
Polihidroksiliai alkoholiai	$\begin{matrix} CH_2-OH \\ \vert \\ CH_2-OH \end{matrix} + Cu(OH)_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O \\ \vert \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>Cu + 2H_2O$	$Cu(OH)_2$ nuosėdos ištirpsta ir susidaro mėlynos spalvos tirpalas.

Fenolis	$6C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow HCl + H_3[Fe(OC_6H_5)_6]$	Susidaro violetinės spalvos tirpalas.
Aldehidai	$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|\|}}{C}-H + Ag_2O \xrightarrow{\Delta,\ (amoniak.\ vanduo)}$ $\longrightarrow RCOOH + 2Ag(k)$ $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|\|}}{C}-H + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta}$ $\longrightarrow RCOOH + 2CuOH(k) + H_2O$ $2CuOH \xrightarrow{\Delta} Cu_2O(k) + H_2O$	„Sidabrinio veidrodžio“ reakcija. Šildomo mėgintuvėlio sienelės apsitraukia blizgančia kaip veidrodis danga. Šildant mišinį, mėlynos $Cu(OH)_2$ nuosėdos iš pradžių yra geltonos ($CuOH$), paskui tampa raudonos (Cu_2O) spalvos.
Karboksirūgštys	$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow NaCH_3COO + CO_2(d) + H_2O$	Skiriasi dujos, kurios drumsčia kalkių vandenį: $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow H_2O + CaCO_3(k)$
Aminai (anilinas)	$C_6H_5NH_2 + 3Br_2(aq) \longrightarrow$ $\longrightarrow 3HBr + C_6H_2(NH_2)Br_3(k)$ $C_6H_5NH_2$ + chlorkalkės $\longrightarrow$	Susidaro baltos spalvos nuosėdos. Susidaro violetinės spalvos tirpalas.
Angliavandeniai (gliukozė)	$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO +$ $+ Ag_2O \xrightarrow{\Delta,\ (amoniak.\ vanduo)}$ $\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + 2Ag(k)$ $CH_2OH-(CHOH)_4-COOH + Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta}$ $\longrightarrow C_6H_7O(OH)_3O_2Cu + 2H_2O$ $CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta}$ $\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-COOH +$ $+ 2CuOH(k) + 2H_2O$ $2CuOH \xrightarrow{\Delta} Cu_2O(k) + H_2O$	„Sidabrinio veidrodžio“ reakcija. Šildomo mėgintuvėlio sienelės apsitraukia blizgančia kaip veidrodis danga. $Cu(OH)_2$ nuosėdos ištirpsta ir susidaro mėlynos spalvos tirpalas. Šildant mišinį, mėlynos $Cu(OH)_2$ nuosėdos iš pradžių yra geltonos ($CuOH$), paskui tampa raudonos (Cu_2O) spalvos.

RYŠYS TARP SVARBIAUSIŲ ORGANINIŲ JUNGINIŲ KLASIŲ

C_nH_{2n+2}
ALKANAI

C_nH_{2n}
ALKENAI

C_nH_{2n-2}
ALKINAI

C_nH_{2n-2}
ALKADIENAI

C_nH_{2n}
CIKLINIAI ANGLIAVANDENILIAI

$C_nH_{2n+1}OH$
ALKOHOLIAI

AROMATINIAI ANGLIAVANDENILIAI

C_6H_5-OH arba $R-(OH)_n$
FENOLIAI

$R-C(=O)-H$
ALDEHIDAI

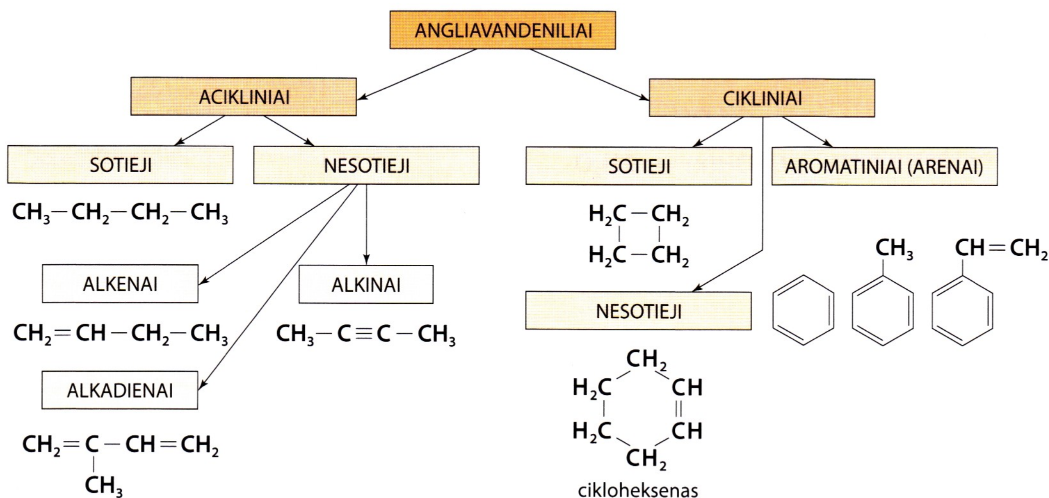
$R-C(=O)-OH$
KARBOKSIRŪGŠTYS

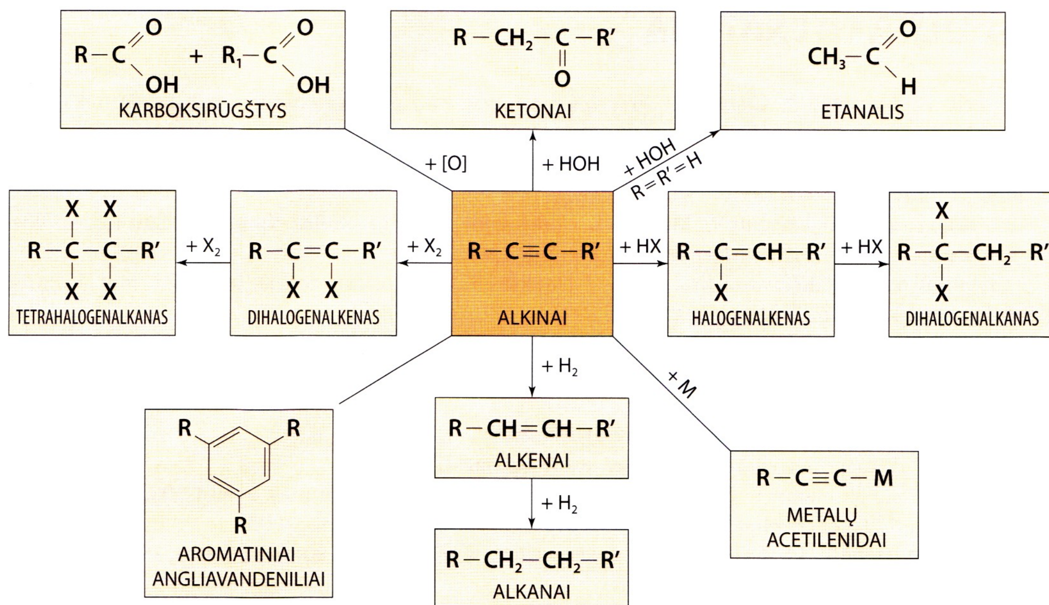
$R-C(=O)-O-R$ arba $R-C(=O)-O-R_1$
ESTERIAI

$R-NH_2$ arba $R(R_1)NH$ arba $R(R_1)N-R_2$
AMINAI

$R-CH(NH_2)-C(=O)-OH$
AMINORŪGŠTYS

ANGLIAVANDENILIŲ KLASIFIKACIJOS SCHEMA




R—C(=O)OH + R₁—C(=O)OH
KARBOKSIRŪGŠTYS
R—CH₂—C(=O)—R'
KETONAI
CH₃—C(=O)H
ETANALIS
+ [O]
+ HOH
+ HOH
R = R' = H
X X
R—C—C—R'
X X
TETRAHALOGENALKANAS
+ X₂
R—C=C—R'
X X
DIHALOGENALKENAS
+ X₂
R—C≡C—R'
ALKINAI
+ HX
R—C=CH—R'
X
HALOGENALKENAS
+ HX
X
R—C—CH₂—R'
X
DIHALOGENALKANAS
+ H₂
+ M
R R
R
AROMATINIAI
ANGLIAVANDENILIAI
R—CH=CH—R'
ALKENAI
+ H₂
R—CH₂—CH₂—R'
ALKANAI
R—C≡C—M
METALŲ
ACETILENIDAI

NAUDOTA LITERATŪRA

Averill B., Eldredge P. *Chemistry. Principles, patterns and applications.* Pearson Benjamin Cummings, 2006

Baltrušis R., Degutis J., Dienys G., Mickevičius V., Šačkus A., Vainilavičius V. *Organinė chemija. 1 tomas.* Vilnius: Žodynas, 1995

Barakauskas V., Mickevičius V., Miknius L. *Naftos ir jos produktų analizė.* Kaunas: Technologija, 2004

Bruice P. Y. *Organic chemistry.* Pearson Prentice Hall, 2007

Chemijos terminų aiškinamasis žodynas / Daukšas K. ir kt. 2-asis patais. ir papild. leid. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 2003

Iliustruotas chemijos žinynas. Kaunas: Šviesa, 1997

Janulis P., Makarevičienė V. *Biodegalų ir bioalyvų naudojimas Lietuvoje.* Vilnius: Lietuvos žemės ūkio universiteto Leidybos centras, 2004

Mizerski W. *Chemijos lentelės.* Kaunas: Šviesa, 2002

Raudonis R. *Chemija. Vadovėlis 8 klasei.* Kaunas: Šviesa, 2001

Rudzytis G., Feldmanas F. *Organinė chemija. Vadovėlis XI klasei.* Kaunas: Šviesa, 1992

Šulčius A. *Ar moki chemiją? Egzaminui ruošiuosi pats.* Kaunas: Šviesa, 2003

Valentinavičienė V. *Organinės chemijos demonstraciniai bandymai.* Kaunas: Šviesa, 1993

Бердоносов С. С., Менделеева Е. А. *Химия. Новейший справочник.* Москва: Махаон, 2006

Курдюмов Г. М. *1234 вопросы по химии.* Москва: Мир, 2004

Радецкий А. М., Горшкова В. П., Кругликова Л. Н. *Дидактический материал по химии для 10–11 классов.* Москва: Просвещение, 1999

Рудзитис Г. Е., Фельдман Ф. Г. *Химия. 10 класс.* Москва: Астрель, 2003

„Химия и жизнь“. Москва, 1990–2007

Skyreliai *Įdomu* 122, 125, 161, 164, 202 psl. parengti pagal *www.delfi.lt*.

NUOTRAUKŲ ŠALTINIAI

7 psl. http://www.robthejob.de/fotos/friedrich_woehler.jpg
9 psl. http://internet.ktu.lt/en/kut/rectors/rectors.asp?id=117
11 psl. http://tatar.museum.ru/times.asp?Time=1708&PID=49
70 psl. www.rasl.ru
95 psl. http://ru.wikipedia.org
111 psl. http://ru.wikipedia.org
169 psl. http://ru.wikipedia.org
206 psl. http://www.zeno.org/Naturwissenschaften/I/fisc_000

75, 95, 102, 109, 113, 165, 181, 182, 204 psl. Edvardo Jazgevičiaus piešiniai
Schemas ir kitas iliustracijas parengė Galina Talaiko


knygų
klubas


9 789955 383413
www.almalittera.lt